

S/N unknown

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: HIRAMOTO et al. Serial No.: unknown
Filed: concurrent herewith Docket No.: 10873.792US01
Title: MAGNETO-RESISTIVE ELEMENT



CERTIFICATE UNDER 37 CFR 1.10

'Express Mail' mailing label number: EL815525704US

Date of Deposit: August 16, 2001

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service 'Express Mail Post Office To Addressee' service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

By:

Name: Omesh Singh

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

Applicants enclose herewith certified copies of Japanese applications, Serial No. 2000-249340, filed August 21, 2001, and Serial No. 2000-330254, filed October 30, 2000, the right of priority of which is claimed under 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

MERCHANT & GOULD P.C.
P.O. Box 2903
Minneapolis, Minnesota 55402-0903
(612) 332-5300

Dated: August 16, 2001

By

Douglas P. Mueller
Reg. No. 30,300

DPM/tvm

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 8月21日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-249340

出 願 人

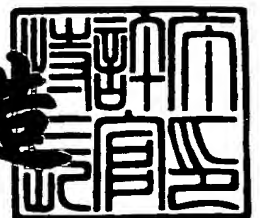
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

2001年 7月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3067157

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033820054

【提出日】 平成12年 8月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01F 10/14
C01G 49/00
C22C 38/00

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
 会社内

 【氏名】 平本 雅祥

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
 会社内

 【氏名】 松川 望

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
 会社内

 【氏名】 小田川 明弘

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
 会社内

 【氏名】 飯島 賢二

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
 会社内

 【氏名】 榊間 博

【特許出願人】

 【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気抵抗素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 層の中間層と、前記中間層を挟持する磁性層があり、前記磁性層の内、少なくとも 1 つが、残りの磁性層よりも外部磁界に対して磁化回転しやすい自由磁性層であり、前記自由磁性層が、少なくとも 1 層の非磁性体層と、前記非磁性体層を挟持する磁性体層よりなる多層構造を持ち、かつ電流が流れる素子面積が $1000 \mu\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする磁気抵抗素子。

【請求項 2】 自由磁性層の面積が、素子面積よりも広いことを特徴とする請求項 1 記載の磁気抵抗素子。

【請求項 3】 非磁性体層の内、少なくとも 1 層の厚み d が、 $2.6 < d < 10 \text{ nm}$ の範囲である請求項 1 又は 2 記載の磁気抵抗素子。

【請求項 4】 自由磁性層を構成する磁性体層の内、中間層側より m ($m = 1, 2, \dots$) 番目に配置された磁性体層を、磁性体層 m とし、前記磁性体層 m の平均飽和磁化 M_m と平均膜厚 d_m の積を $M_m \times d_m$ とすると、 m が奇数である $M_m \times d_m$ の総和が、 m が偶数である $M_m \times d_m$ の総和と実質的に等しい請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項 5】 非磁性体層の内、少なくとも 1 層の厚み d が、 $0.3 < d < 2.6 \text{ nm}$ の範囲である請求項 1 又は 2 記載の磁気抵抗素子。

【請求項 6】 自由磁性層を構成する磁性体層の内、中間層側より m ($m = 1, 2, \dots$) 番目に配置された磁性体層を、磁性体層 m とし、前記磁性体層 m の平均飽和磁化 M_m と平均膜厚 d_m の積を $M_m \times d_m$ とすると、 m が奇数である $M_m \times d_m$ の総和が、 m が偶数である $M_m \times d_m$ の総和と異なる請求項 5 記載の磁気抵抗素子。

【請求項 7】 自由磁性層が中間層側より、磁性体層 1、非磁性体層 1、磁性体層 2 の少なくとも 3 層より構成され、前記磁性体層 1 の平均膜厚を d_1 、平均飽和磁化を M_1 、前記磁性体層 2 の平均膜厚を d_2 、平均飽和磁化を M_2 とすると、

$$1. \quad 1 < (M_1 \times d_1 + M_2 \times d_2) / S < 20$$

(ここで S は、 $M_1 \times d_1 - M_2 \times d_2$ の絶対値)で、かつ、

$$M1 \times d1 - M2 \times d2 > 0$$

であるとき実効膜厚 d_{11} を

$$d_{11} = (M1 \times d1 - M2 \times d2) / M1$$

$$M1 \times d1 - M2 \times d2 < 0$$

であるとき実効膜厚 d_{22} を、

$$d_{22} = (M2 \times d2 - M1 \times d1) / M2$$

とし、前記実効膜厚と自由磁性層面より求められる、外部磁界の印可方向における前記自由磁性層面内の反磁界係数を N_m とすると、 $N_m < 0$ 、 $0 < N_m < 0.02$ であることを特徴とする請求項 6 記載の磁気抵抗素子。

【請求項 8】 $M2 \times d2 > M1 \times d1$ であるとき、磁性層 2 を構成する磁性材料が軟磁性材料または硬質磁性材料で、磁性層 1 を構成する磁性材料が少なくとも中間層との界面において高スピン分極率材料である請求項 6 又は 7 記載の磁気抵抗素子。

【請求項 9】 自由磁性層が中間層側より、磁性体層 1、非磁性体層 1、磁性体層 2 の少なくとも 3 層で構成された請求項 5 ～ 8 記載の磁気抵抗素子において、前記磁性体層 1 の平均膜厚と平均飽和磁化の積を $M1 \times d1$ 、前記磁性体層 2 の平均膜厚と平均飽和磁化の積を $M2 \times d2$ とし、 $M2 \times d2 > M1 \times d1$ である少なくとも 1 つの磁気抵抗素子を素子 A とし、 $M1 \times d1 > M2 \times d2$ である自由磁性層もしくは、磁性体のみで構成された自由磁性層を持つ磁気抵抗素子を素子 B とし、前記素子 A 及び前記素子 B が、同一の外部磁場に対して応答し、かつ前記素子 A 及び前記素子 B の互いの出力を加算または減算をすることを特徴とする 2 対の素子を組み合わせた磁気抵抗素子。

【請求項 10】 少なくとも 1 層の中間層と、前記中間層を挟持する磁性層があり、前記磁性層の内、少なくとも 1 つが、残りの磁性層よりも外部磁界に対して磁化回転が困難な固定磁性層であり、かつ前記固定磁性層が下地層または反強磁性体層と接し、かつ電流が流れる素子面積が $1000 \mu m^2$ 以下であることを特徴とする磁気抵抗素子。

【請求項 11】 固定磁性層が少なくとも 1 層の非磁性体層と、前記非磁性体層を挟持する磁性体層よりなる多層構造を持ち、前記非磁性体層の厚み d が 0、

3 < d < 2. 6 nm の範囲である請求項 1 0 記載の磁気抵抗素子。

【請求項 1 2】 固定磁性層を構成する磁性体層の内、中間層側より m ($m = 1, 2, \dots$) 番目に配置された磁性体層を、磁性体層 m とし、前記磁性体層 m の平均飽和磁化 M_m と平均膜厚 d_m の積を $M_m \times d_m$ とすると、 m が奇数である $M_m \times d_m$ の総和が、 m が偶数である $M_m \times d_m$ の総和と実質的に等しい請求項 1 1 記載の磁気抵抗素子。

【請求項 1 3】 非磁性体層の少なくとも一部が酸化物、窒化物、炭化物、硼化物から選ばれた少なくとも 1 種の化合物である請求項 1 ～ 1 2 のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項 1 4】 非磁性体層が酸化物、窒化物、炭化物、硼化物から選ばれた少なくとも一層の非磁性体と、少なくとも一層の非磁性金属との多層膜である請求項 1 3 記載の磁気抵抗素子。

【請求項 1 5】 下地層が Fe、Co、Ni を除く、I Va ～ V Ia および、V I I I および Cu より選ばれた少なくとも 1 種の元素からなる請求項 1 0 ～ 1 4 のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項 1 6】 下地層が、磁性体層と接し、前記下地層と前記磁性体層が fcc または hcp 構造から選ばれた少なくとも 1 つの結晶構造、あるいは前記下地層と前記磁性体層がいずれも bcc 構造である請求項 9 ～ 1 5 のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項 1 7】 反強磁性体層が、Mn、Tc、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Pd、Pt、Ag、Au、Al から選ばれた少なくとも 1 種と Cr よりなることを特徴とする請求項 1 0 ～ 1 4 のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項 1 8】 反強磁性体層が、組成式 $Cr_{100-X} Me_X$ (Me は Re、Ru、Rh から選ばれた少なくとも 1 種) で表され、 $0.1 \leq X \leq 20$ (原子量%) の範囲である請求項 1 7 記載の磁気抵抗素子。

【請求項 1 9】

$Mn_{100-X} Me_X$ (Me は Pd、Pt から選ばれた少なくとも 1 種) で表され、 $40 \leq X \leq 55$ (原子量%) の範囲である請求項 1 0 ～ 1 4 のいずれかに記

載の磁気抵抗素子。

【請求項 2 0】 反強磁性体層が下地層上に形成され、前記下地層と前記反強磁性体層が fcc、fct、hcp または hct 構造から選ばれた少なくとも 1 つの結晶構造、あるいは前記下地層と前記反強磁性体層がいずれも bcc 構造である請求項 1 0 ～ 1 4、1 7 ～ 1 9 のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項 2 1】 反強磁性体層が、 $\text{Mn}_{100-X} \text{Me}_X$ (Me は Pd、Pt から選ばれた少なくとも 1 種) で表され、

$$40 \leq X \leq 55 \text{ (原子量\%)}$$

の範囲であり、下地層が NiFe または NiFeCr であり、

少なくとも 300℃ 以上で熱処理をすることを特徴とする請求項 1 9 または 2 0 記載の磁気抵抗素子。

【請求項 2 2】 少なくとも反強磁性体と接する磁性体層が、Co である請求項 1 0 ～ 1 4、1 7 ～ 2 1 のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項 2 3】 少なくとも反強磁性体層または非磁性体層のいずれかと接する磁性体層の少なくとも一部が、酸素または窒素または炭素から選ばれた少なくとも 1 種の元素を含有する強磁性体である請求項 1 ～ 2 2 のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項 2 4】 少なくとも反強磁性体層または非磁性体層のいずれかと接する磁性体層の少なくとも一部が、アモルファス強磁性体である請求項 1 ～ 2 2 のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項 2 5】 固定磁性層の層厚 d_f 、反強磁性体の厚みを d_a とすると

$$2 \leq d_f \leq 50 \text{ nm、}$$

$$5 \leq d_a \leq 100 \text{ nm、}$$

$$0.1 \leq d_f / d_a \leq 5$$

の範囲である請求項 1 0 ～ 1 4、1 7 ～ 2 4 のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項 2 6】 請求項 1 ～ 2 5 のいずれかに記載の磁気抵抗素子が、下部電極上に形成され、前記下部電極が、金属多層膜であることを特徴とする磁気抵抗素子。

【請求項 2 7】 金属多層膜が、Ag、Au、Al、Cu から選ばれた少なく

とも1種を主組成とする高導電性金属層と、I V a ~ V I a および, V I I I から選ばれた少なくとも1種を主組成とする元素、あるいは導電性酸化物、導電性窒化物、導電性炭化物より選ばれた粒成長抑制層との多層膜である請求項26記載の磁気抵抗素子。

【請求項28】 中間層が酸素、窒素、炭素、硼素から選ばれた少なくとも1種の元素を含む絶縁体または半導体である請求項1~27のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項29】 中間層が遷移金属から選ばれた少なくとも1種の元素、あるいは遷移金属と酸素、窒素または炭素から選ばれた少なくとも1種の化合物導電性材料であり、かつ素子面積が $0.01\mu\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする請求項1~28のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項30】 少なくとも中間層を挟む磁性層のうち、少なくとも一つの磁性層の少なくとも一部が、酸素、窒素または炭素を含有する強磁性体、またはアモルファス強磁性体である請求項29記載の磁気抵抗素子。

【請求項31】 自由磁性層を磁気メモリ層とする請求項1~30のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項32】 自由磁性層の少なくとも一部をフラックスガイドとしてもちいる請求項1~31のいずれかに記載の磁気抵抗素子。

【請求項33】 自由磁性層の素子形状の最長幅をa、最短幅をbとすると、 a/b が $1.5 < a/b < 10$ 以下である請求項1~32記載の磁気抵抗素子。

【請求項34】 300°C 以上 450°C 以下のプロセス熱処理後に、 200°C ~ 400°C の磁場中熱処理を施すことを特徴とする請求項1~33のいずれかに記載の磁気抵抗素子の製造方法。

【請求項35】 少なくとも 300°C 以上 450°C 以下の磁場中熱処理を施す請求項1~14、17~33のいずれかに記載の磁気抵抗素子の製造方法。

【請求項36】 請求項1~33のいずれかに記載の磁気抵抗素子を複数個搭載し、且つ電磁波による通信情報を磁気抵抗素子の自由磁性層に保存することを特徴とした情報通信端末。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、情報通信端末などに使用される光磁気ディスク、ハードディスク、デジタルデータストリーマ（DDS）、デジタルVTR等の磁気記録装置の再生ヘッド、またシリンダーや、自動車などの回転速度検出用の磁気センサー、磁気ランダム・アクセス・メモリ（MRAM）等に広く使用される磁気抵抗素子および製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

強磁性体／中間層／強磁性体を基本構成とする多層膜に中間層を横切るように電流を流した場合、中間層がトンネル絶縁層であるときスピントンネル効果、また中間層がCuなどの導電性金属であるときCPP（Current perpendicular to the plane）GMR効果による磁気抵抗効果が生じることが知られている。何れの磁気抵抗効果も、中間層を挟む磁性体間の磁化相対角の大きさに依存し、前者では、両磁性体間に流れるトンネル電子の遷移確率が相対角に応じて変化すること、また後者では、スピン依存散乱が変化することにより生じると説明されている。

【 0 0 0 3 】

このTMR素子の磁気ヘッドあるいは、MRAMへ用いる場合には、中間層を挟む2層の磁性体の一方をFeMnやIrMnといった反強磁性材料と積層することで外部磁界に対して磁化回転が困難な固定磁性層とし、残りの一方を外部磁界にたいして磁化回転が容易な自由磁性層層として用いるスピバルブ型として用いることが提案されている（日本応用磁気学会 第112回研究会資料）。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの垂直電流型磁気抵抗素子を例えば磁気ヘッド、あるいはMRAMのメモリ素子への応用する場合、高磁気記録密度、高メモリ実装密度の要求から、例えばテープメディアの再生素子としては、電流が流れる中間層の面積（素子面積）は、数 $1000\mu\text{m}^2$ 以下が必要となり、HDDまたはMRA

M等では数 μm^2 以下なることが要求される。比較的素子面積が大きな場合、自由磁性層内に磁区が形成されやすく、このために再生素子としては磁壁移動によるバルクハウゼンノイズ、またMRAMのメモリ動作としてはスイッチング磁化の不安定性が課題となる。また素子面積に対して自由磁性層の膜厚が無視できなくなる領域では、形状異方性による反磁界が大きくなるために、特に再生ヘッドとして用いる場合では抗磁力の増大にともなう再生感度の低下が課題となり、MRAMのメモリとして用いる場合では、反転磁界の増大が課題となる。

【0005】

また、TMR素子をMRAMにする場合、半導体プロセスの水素シンターや、パッシベーション作製プロセスにおいて400℃程度の熱処理が行われる。しかしながら、従来のIrMnやFeMnを磁性層と接した固定層では、300℃程度以上で、Mnの拡散によって、磁性層のスピンの分極率が低下し、反強磁性体の組成ずれによるピン磁界の低下により、MRが低下することが報告されている（S.Cardoso et.al. J.Appl.Phys.87,6058 (2000)）。

【0006】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成する本発明は、少なくとも1層の中間層と、前記中間層を挟持する磁性層があり、前記磁性層の内、少なくとも1つが、残りの磁性層よりも外部磁界に対して磁化回転しやすい自由磁性層であり、前記自由磁性層が、少なくとも1層の非磁性体層と、前記非磁性体層を挟持する磁性体層よりなる多層構造を持ち、かつ電流が流れる素子面積が $1000\mu\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする垂直電流型磁気抵抗素子である。本発明のように自由磁性層を磁性体層と非磁性体層との多層構造にすることで、素子面積が小さくなるにつれ増大する反磁界を抑制することが可能となる。ここで磁性体層、非磁性体層はそれぞれ、層内で単一層材料で形成されていても良く、また磁性体層が複数の磁性材料で、非磁性体層が複数の非磁性材料で多層化されていてもよい。また自由磁性層は、固定磁性層を磁化回転させる大きさを持つ外部磁界に対して、 $\sim 500\text{e}$ （4 kA/m）程度以上小さな値で磁化回転が可能であればよい。また本発明をメモリとして使用する場合には、10e以上、5000e以下の値で磁化回転が可能であればよい。

【 0 0 0 7 】

また磁性層は少なくとも中間層界面 0.5 nm 近傍において、CoNbZr, CoTaZr, CoFeB, CoTi, CoZr, CoNb, CoMoBZr, CoVZr, CoMoSiZr, CoMoZr, CoMoVZr, もしくは CoMnB 等の Co 系アモルファス材料、あるいは FeSiNb, Fe(Si, Al, Ta, Nb, Ti)N 等の Fe 基微結晶材料、あるいは、Fe, Co, Ni から選ばれた金属強磁性元素を 50% 以上含む磁性体で、例えば FeCo 合金、NiFe 合金、NiFeCo 合金、その他、FeCr, FeSiAl, FeSi, FeAl, FeCoSi, FeCoAl, FeCoSiAl, FeCoTi, Fe(Ni)CoPt, Fe(Ni)(Co)Pd, Fe(Ni)(Co)Rh, Fe(Ni)(Co)Ir, Fe(Ni)(Co)Ru 等の強磁性、あるいは希薄磁性合金、また FeN, FeTiN, FeAlN, FeSiN, FeTaN, FeCoN, FeCoTiN, FeCoAlN, FeCoSiN, FeCoTaN 等の窒化物、また Fe₃O₄, あるいは XMnSb, (X は、Ni, Cu, Pt から選ばれた少なくとも一つ), LaSrMnO, LaCaSrMnO, CrO₂ のハーフメタリック、あるいは、ペロブスカイト型酸化物、MnZn フェライト, NiZn フェライト等のスピネル型酸化物、ガーネット型酸化物等を 50% 以上含んでいる強磁性体またはフェリ磁性体であることが好ましい。

【 0 0 0 8 】

また本発明は、自由磁性層の面積が、素子面積よりも広いことを特徴とする垂直電流型磁気抵抗素子である。自由磁性層の面積が、素子面積とほぼ等しい場合は、自由磁性層のエッジ部に発生する磁区構造の乱れの影響により MR が低下することになる。本発明では素子面積に対して、自由磁性層の面積を大きくし、かつ自由磁性層が素子面を十分覆うように作製することで、自由磁性層のエッジ部が、素子面積から離れた場所に位置させ、磁気抵抗に寄与する自由磁性層内の磁化方向を実質的に均一にすることができる。

【 0 0 0 9 】

また本発明は、非磁性体層の内、少なくとも 1 層の厚み d が、 $2.6 < d < 10$ nm の範囲である垂直電流型磁気抵抗素子である。非磁性体層の厚みが、このような範囲であることで、自由層の磁化回転が容易になる。これは、非磁性体層の両側に位置する磁性体層間が、形状異方性により発生させる磁極同士が、互いに静磁結合することで、反磁界エネルギーを減少させるためであると思われる。またさらに自由磁性層を本発明のような構造とすることで、磁区が単純化され高い MR

を得ることができる。d が 1 0 nm 以上となると磁性体層間の静磁結合が弱まり、抗磁力が増大する。一方、d が 2 . 6 nm 以下となると後述のように交換結合が支配的となる。また磁性体層の厚みとしては適度な静磁結合が行われる 1 nm 以上 1 0 0 nm 以下が望ましい。非磁性体としては、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Al, SiO₂, SiC, Si₃N₄, Al₂O₃, AlN, Cr₂O₃, Cr₂N, TiO, TiN, TiC, HfO₂, HfN, HfC, Ta₂O₅, TaN, TaC, BN, B₄C を始め、非磁性の金属、酸化物、窒化物、炭化物など何れであってもよく、好ましくは、2 0 0 °C ~ 4 0 0 °C の熱処理において、磁性体層と相互拡散を起こしにくい材料であればよい。

【 0 0 1 0 】

また本発明は、自由磁性層を構成する磁性体層の内、中間層側より m (m = 1 , 2 , . . .) 番目に配置された磁性体層を、磁性体層 m とし、前記磁性体層 m の平均飽和磁化 M_m と平均膜厚 d_m の積を M_m × d_m とすると、m が奇数である M_m × d_m の総和が、m が偶数である M_m × d_m の総和と実質的に等しい垂直電流型磁気抵抗素子である。本発明のような構成であることで、磁性体層からの漏れ磁界が閉磁され、磁区の単純化されることで、外部磁界に対する磁化応答性が高く、高 MR を有する磁気抵抗素子を得ることができる。

【 0 0 1 1 】

また本発明は、非磁性体層の内、少なくとも 1 層の厚み d が、0 . 3 < d < 2 . 6 nm の範囲である垂直電流型磁気抵抗素子である。非磁性体層の厚みが、このような範囲にあることで、自由層の磁化回転が容易になる。これは非磁性体層に隣り合う磁性体層間が、反強磁性結合を行うことで、反磁界エネルギーを減少させるためであると思われる。またさらに自由磁性層を本発明のような構造とすることで、磁区が単純化され高い MR を得ることができる。d が 0 . 3 以下となると熱安定性が劣化する。また d が 2 . 6 nm 以上では先述の静磁結合が支配的となる。また、さらに 2 6 0 °C 以上の熱処理では、さらに好ましくは d は 0 . 8 ~ 2 . 6 nm の範囲がよい。また磁性体層の厚みとしては、適度な反強磁性結合が行われる 0 . 5 nm 以上 1 0 0 nm 以下程度であることが望ましい。

【 0 0 1 2 】

非磁性体としては導電性を持つ金属、あるいは金属化合物であれば何れでも良

いが、特にCu, Ag, Au, Ru, Rh, Ir, Re, Osがよい。またはこれらの金属の合金、あるいはこれらの金属元素を50%以上含む合金または化合物であっても良い。特に、前記合金あるいは前記化合物は熱安定性に優れ、またCPPGMRとして用いる場合、素子抵抗を向上させる。

【0013】

また本発明は、自由磁性層を構成する磁性体層の内、中間層側より m ($m = 1, 2, \dots$) 番目に配置された磁性体層を、磁性体層 m とし、前記磁性体層 m の平均飽和磁化 M_m と平均膜厚 d_m の積を $M_m \times d_m$ とすると、 m が奇数である $M_m \times d_m$ の総和が、 m が偶数である $M_m \times d_m$ の総和と異なる垂直電流型磁気抵抗素子である。奇数番号の層と偶数番号の層の $M_m \times d_m$ が同じである場合、磁性体層間が反強磁性結合を行っているために外部磁界が弱いとき磁化回転が行われ難い。反磁界が増大しない程度の差を設けることで外部磁界に対しさらに磁化回転が可能となり、低反転磁界と高MRを有する磁気抵抗素子可以实现できる。

【0014】

また本発明は、自由磁性層が中間層側より、磁性体層1、非磁性体層1、磁性体層2の少なくとも3層より構成され、前記磁性体層1の平均膜厚を d_1 、平均飽和磁化を M_1 、前記磁性体層2の平均膜厚を d_2 、平均飽和磁化を M_2 とすると、

$$1. \quad 1 < (M_1 \times d_1 + M_2 \times d_2) / S < 2.0$$

(ここで S は、 $M_1 \times d_1 - M_2 \times d_2$ の絶対値)で、かつ、

$$M_1 \times d_1 - M_2 \times d_2 > 0$$

であるとき実効膜厚 d_{11} を

$$d_{11} = (M_1 \times d_1 - M_2 \times d_2) / M_1$$

$$M_1 \times d_1 - M_2 \times d_2 < 0$$

であるとき実効膜厚 d_{22} を、

$$d_{22} = (M_2 \times d_2 - M_1 \times d_1) / M_2$$

とし、前記実効膜厚と自由磁性層面より求められる、外部磁界の印可方向における前記自由磁性層面内の反磁界係数を N_m とすると、 $N_m < 0.02$ であることを特徴とする請求項6記載の垂直電流型磁気抵抗素子

である。 $(M_1 \times d_1 + M_2 \times d_2) / S$ の値が1.1以下になると磁区の単純化の効果が

弱くなり、また 20 以上となると、抗磁力の増大が顕著になる。また自由磁性層の面形状と実効膜厚 d_{11} または d_{22} より求められる印可磁界方向の反磁界係数 N_m が、0.02 以上となると磁区形状の乱れや、磁化回転に要するエネルギー増大が起こるために好ましくない。

【0015】

また本発明は、 $M_2 \times d_2 > M_1 \times d_1$ であるとき、磁性層 2 を構成する磁性材料が軟磁性材料または硬質磁性材料で、磁性層 1 を構成する磁性材料が少なくとも中間層との界面において高スピン分極率材料である垂直電流型磁気抵抗素子である。軟磁性材料の $M_2 \times d_2$ が高スピン分極材料 $M_1 \times d_1$ より大きいことで、外部磁界に対する磁化回転が容易で且つ、磁区乱れが少なく、高い MR を有する磁気抵抗素子の実現できる。この磁化回転が容易な磁気抵抗素子は、磁気センサーとして用いても良いが、自由磁性層をメモリとして用いる場合、自由磁性層の膜面内に適度な形状異方性をもうけることで、安定した磁気メモリとして用いることもできる。一方、硬質磁性材料の $M_2 \times d_2$ が高スピン分極材料 $M_1 \times d_1$ より大きいことで、外部磁界に対する磁化回転が困難で且つ、磁区乱れが少なく、高い MR を有する磁気抵抗素子の実現できる。硬質磁性材料を用ることで、形状異方性が小さくても、安定した磁気メモリとすることができる。

【0016】

硬質磁性材料としては、例えば、CoPt, FePt, CoCrPt, CoTaPt, FeTaPt, FeCrPt をはじめとする材料が好ましい。

【0017】

また、軟磁性材料としては例えば、Ni₈₁Fe₁₉ や FeSiAl, FeSi, Fe₉₀Co₁₀ 合金あるいは、CoNbZr, CoTaZr, CoFeB, CoTi, CoZr, CoNb, CoMoBZr, CoVZr, CoMoSiZr, CoMoZr, CoMoVZr, もしくは CoMnB 等の Co 系アモルファス材料、あるいは FeSiNb, Fe(Si, Al, Ta, Nb, Ti)N 等の Fe 基微結晶材料, MnZn フェライト, NiZn フェライト等の酸化物材料等が好ましい。また高スピン分極材料としては、Fe, Co, Ni から選ばれた金属強磁性元素を 50% 以上含む磁性体で、例えば Fe_XCo_(100-X) ($15 \leq X \leq 100$) 組成の FeCo 合金, Ni_XFe_(100-X) ($40 \leq X \leq 70$) 組成の NiFe 合金、NiFeCo 合金、その他、FeCr, FeSiAl, FeSi, FeAl, FeCoSi, FeCoAl, FeCoSiAl, FeCoTi, Fe(Ni)Co

)Pt, Fe(Ni)(Co)Pd, Fe(Ni)(Co)Rh, Fe(Ni)(Co)Ir, Fe(Ni)(Co)Ru等の強磁性、あるいは希薄磁性合金、またFeN, FeTiN, FeAlN, FeSiN, FeTaN, FeCoN, FeCoTiN, FeCoAlN, FeCoSiN, FeCoTaN等の窒化物、また Fe_3O_4 、あるいはXMnSb, (Xは、Ni, Cu, Ptから選ばれた少なくとも一つ), LaSrMnO, LaCaSrMnO, CrO_2 のハーフメタリック強磁性体、ペロブスカイト型酸化物、スピネル型酸化物、ガーネット型酸化物等、を50%以上含んでいることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

また、本発明は、自由磁性層が中間層側より、磁性体層1、非磁性体層1、磁性体層2の少なくとも3層で構成された磁気抵抗素子において、前記磁性体層1の平均膜厚と平均飽和磁化の積を $M1 \times d1$ 、前記磁性体層2の平均膜厚と平均飽和磁化の積を $M2 \times d2$ とし、 $M2 \times d2 > M1 \times d1$ である少なくとも1つの磁気抵抗素子を素子Aとし、 $M1 \times d1 > M2 \times d2$ である自由磁性層もしくは、磁性体のみで構成された自由磁性層を持つ磁気抵抗素子を素子Bとし、前記素子A及び前記素子Bが、同一の外部磁場に対して応答し、かつ前記素子A及び前記素子Bの互いの出力を加算または減算をすることを特徴とする2対の素子を組み合わせた垂直電流型磁気抵抗素子である。

【 0 0 1 9 】

このような構成によれば、素子Aでは磁性体層1が外部磁界と同一方向を向き、一方、素子Bでは磁性体層2が外部磁場と同一方向を向く。従って中間層と向かい合う磁性体層1は、素子Aと素子Bで異なる方向を向く。素子Aと素子Bの固定層がともに同じ向きであれば、同一方向の外部磁場に対して、素子Aが最大抵抗値をとる状態と素子Bが最大抵抗値を取る場合の外部磁場の極性が互いに異なることになる。デバイスとして用いる場合、磁気抵抗素子の抵抗値に加えて、周辺の回路抵抗値が上乘されるため、S/Nが十分取れないが、本発明のようにA、B二つの素子を組み合わせ、ベース抵抗値（回路抵抗値+素子の低抵抗時の抵抗値）をキャンセルすることで、高いS/Nを得ることができる。

【 0 0 2 0 】

本発明は、少なくとも1層の中間層と、前記中間層を挟持する磁性層があり、前記磁性層の内、少なくとも1つが、残りの磁性層よりも外部磁界に対して磁化

回転が困難な固定磁性層であり、かつ前記固定磁性層が下地層または反強磁性体層と接し、かつ電流が流れる素子面積が $1000\mu\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする垂直電流型磁気抵抗素子である。

【 0 0 2 1 】

固定磁性層は、外部磁場に対して自由磁性層よりも500e以上磁化回転が困難であることが望ましい。

【 0 0 2 2 】

このような固定磁性層としては少なくとも1層の非磁性体層と、前記非磁性体層を挟持する磁性体層よりなる多層構造を持ち、前記非磁性体層の厚み d が $0.3 < d < 2.6\text{nm}$ の範囲である垂直電流型磁気抵抗素子であることが望ましい。

【 0 0 2 3 】

本発明のような構成とすることで、非磁性体層と磁性体層が反強磁性結合を行い、磁区が単純化され高いMRを得ることができる。このとき、 d が0.3以下となると熱安定性が劣化する。また d が2.6nm以上では先述の静磁結合が支配的となる。また、さらに300℃以上の熱処理では、さらに好ましくは d は0.7～2.6nmの範囲がよい。また磁性体層の厚みとしては、強い反強磁性結合が行われる0.3nm以上10nm以下程度であることが望ましい。

【 0 0 2 4 】

非磁性体としては導電性を持つ金属、あるいは金属化合物であれば何れでも良いが、特にCu, Ag, Au, Ru, Rh, Ir, Re, Osがよい。またはこれらの金属の合金、あるいはこれらの金属元素を50%以上含む合金または化合物であっても良い。

【 0 0 2 5 】

また特に、固定磁性層を構成する磁性体層の内、中間層側より m ($m=1, 2, \dots$) 番目に配置された磁性体層を、磁性体層 m とし、前記磁性体層 m の平均飽和磁化 M_m と平均膜厚 d_m の積を $M_m \times d_m$ とすると、 m が奇数である $M_m \times d_m$ の総和が、 m が偶数である $M_m \times d_m$ の総和と実質的に等しいことで、外部磁界に対しての磁化回転が困難とすることが可能となる。

【 0 0 2 6 】

但し、自由磁性層が、バイアス磁界により磁区制御されている場合、あるいは所謂オレンジピール効果などにより、中間層などと正のカップリングをしている場合、その磁界シフトを矯正する目的で、 m が奇数である $M_m \times d_m$ の総和が、 m が偶数である $M_m \times d_m$ の総和と僅かにずらすことで、バイアスを発生させることは本請求項の範囲に含まれる。但しこの僅かにずらす量の上限とは飽和磁化×膜厚で、 2mT 以下である。

【 0 0 2 7 】

自由磁性層内を構成する非磁性体、あるいは固定磁性層内を構成する非磁性体層の少なくとも一部が酸化物、窒化物、炭化物、硼化物から選ばれた少なくとも1種の化合物であることで、さらに耐熱処理性が向上する。これは、これらの化合物が、磁性体層と相互拡散したときのエネルギー値よりも、化合物状態であることのエネルギー値がより安定であるためと思われる。但し、非磁性体層は、全体として十分低抵抗であることが必要である。

【 0 0 2 8 】

非磁性体の一部が酸化物、窒化物、炭化物、硼化物である形態の一つとしては、非磁性体層が酸化物、窒化物、炭化物、硼化物から選ばれた少なくとも一層の非磁性体と、少なくとも一層の非磁性金属との多層膜であることが望ましい。例えば先述の非磁性金属 X ($X=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Re}, \text{Os}$)と酸化物、窒化物、炭化物、硼化物から選ばれた R ($R=\text{SiO}_2, \text{SiC}, \text{Si}_3\text{N}_4, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{AlN}, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{N}, \text{TiO}, \text{TiN}, \text{TiC}, \text{HfO}_2, \text{HfN}, \text{HfC}, \text{Ta}_2\text{O}_5, \text{TaN}, \text{TaC}, \text{BN}, \text{B}_4\text{C}$ 、あるいは以上の合成物)を X/R の2層以上の多層膜にすることで耐熱性の向上が見られる。また本発明の下地層が Fe 、 Co 、 Ni を除く、 $\text{I V a} \sim \text{V I a}$ および、 V I I I および Cu より選ばれた少なくとも1種の元素からなる垂直電流型磁気抵抗素子では、特に固定層が磁性体層と非磁性体層の多層膜である場合、 IrMn 、 FeMn などの反強磁性材料を用いずとも、成膜直後より、強い反強磁性結合を生じる働きがある。また、これらの Mn 含有反強磁性材料を用いないために、熱処理時の Mn 拡散による MR の低下を抑制することができる。

【 0 0 2 9 】

この下地層が、磁性体層と接し、前記下地層と前記磁性体層が fcc または hcp 構

造から選ばれた少なくとも1つの結晶構造、あるいは前記下地層と前記磁性体層がいずれもbcc構造であることで、特に固定層内の磁性体層間の反強磁性結合を強くする働きがある。

【0030】

また反強磁性体層が、Mn、Tc、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Pd、Pt、Ag、Au、Alから選ばれた少なくとも1種とCrの合金であるとき、優れた耐熱処理性を表す。またこれらの合金前記組成以外の添加元素が10at%以下含まれていてもよい。

【0031】

特に、反強磁性体層が、組成式 $\text{Cr}_{100-X}\text{Me}_X$ (MeはRe、Ru、Rhから選ばれた少なくとも1種) で表され、 $1 \leq X \leq 20$ (原子量%) の範囲である時に好ましい耐熱処理性を示す。

【0032】

また、特に、反強磁性体層が、組成式 $\text{Mn}_{100-X}\text{Me}_X$ (MeはPd、Ptから選ばれた少なくとも1種) で表され、 $40 \leq X \leq 55$ (原子量%) の範囲である時に好ましい耐熱処理性を示す。これは、IrMn、FeMnに比較し、貴金属含有量が多いためであると思われる。またこのMnMe組成に、さらにTc、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Pd、Pt、Ag、Au、Al等の含有量が10at%以下含まれていても優れた耐熱性を示す。

【0033】

さらに、反強磁性体層が下地層上に形成され、前記下地層と前記反強磁性体層がfcc、fctまたはhcp、hct構造から選ばれた少なくとも1つの結晶構造、あるいは前記下地層と前記反強磁性体層がいずれもbcc構造であるとき、耐熱性が向上する。これは反強磁性体の結晶成長が下地層により促進され、歪みが減少することにより、反強磁性体を構成する元素の拡散が抑制されるためであると思われる。

【0034】

特に、反強磁性体層が、 $\text{Mn}_{100-X}\text{Me}_X$ (MeはPd、Ptから選ばれた少なくとも1種) で表され、 $40 \leq X \leq 55$ (原子量%) の範囲であり、下地層が

NiFeまたはNiFeCrであるとき、反強磁性層の結晶性が向上することで、300℃以上での熱処理での顕著な耐熱性の向上が見られる。

【0035】

これは、結晶性の向上による歪みの減少、さらには、熱処理時の粒成長の抑制等の効果と思われる。

【0036】

また反強磁性体と接する磁性体層が、Coであるとき、特に反強磁性体との相互拡散が抑制される。

【0037】

また本発明は、少なくとも反強磁性体層または非磁性体層のいずれかと接する磁性体層の少なくとも一部が、酸素または窒素または炭素から選ばれた少なくとも1種の元素を含有する強磁性体である垂直電流型磁気抵抗素子である。磁性体層の少なくとも一部が酸化物、窒化物あるいは炭化物など比較的熱安定な物質で構成されることで、熱処理時の層間拡散に基づくMRの劣化を抑制できる。この構成は例えば前記磁性体層がその層内において、金属強磁性体／酸素、窒素または炭素含有強磁性体／金属強磁性体のような3層構造、酸素、窒素または炭素含有強磁性体／金属強磁性体のような2層構造、あるいは磁性体層が全部、酸素、あるいは窒素を含有した強磁性体であってもよい。酸素含有強磁性体としては例えばFe₃O₄、MnZnフェライト、NiZnフェライトなどのフェライト材料に代表されるスピネル酸化物、ガーネット型酸化物、あるいはペロブスカイト型酸化物等、またはTMO (T=Fe, Co, Ni M=Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mg)等の酸化物強磁性体が好ましい、また窒素含有強磁性体としてはTN, TMN(ここで、T=Fe, Co, Ni M=Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mg)等の窒化物強磁性体が望ましい。また炭素含有強磁性体としてはTMC(ここで、T=Fe, Co, Ni M=Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mg)等の窒化物強磁性体が望ましい。

【0038】

また本発明は、少なくとも反強磁性体層または非磁性体層のいずれかと接する磁性体層の少なくとも一部が、アモルファス強磁性体である垂直電流型磁気抵抗素子である。アモルファス強磁性体が磁性体層の少なくとも一部を形成すること

で、熱処理時の層間拡散を抑制できる。アモルファス材料として特に限定はないが、例えばCo(Fe)NbZr, Co(Fe)TaZr, CoFeB, Co(Fe)Ti, Co(Fe)Zr, Co(Fe)Nb, Co(Fe)MoBZr, Co(Fe)VZr, Co(Fe)MoSiZr, Co(Fe)MoZr, Co(Fe₉MoVZr, もしくはCo(Fe)MnB等が好ましい。

【 0 0 3 9 】

また本発明は、固定磁性層の層厚 d_f 、反強磁性体の厚みを d_a とすると

$$2 \leq d_f \leq 50 \text{ nm},$$

$$5 \leq d_a \leq 100 \text{ nm}$$

$$0.1 \leq d_f / d_a \leq 5$$

の範囲である垂直電流型磁気抵抗素子である。固定磁性層の厚みが2 nmより薄いと、反強磁性材料からの拡散により固定層の磁気劣化が起こる。また50 nmより厚いと、

微細形状による膜面内の反磁界が大きくなり、磁区の乱れが生じる。あるいは、反強磁性材料による十分な固定磁界を得ることができない。同様に反強磁性体の厚みが5 nmより薄いと十分な固定磁界を得ることができない。また100 nmより厚いと、層間拡散により固定層の磁気劣化を促進する。特に350℃以上の熱処理において、MRの劣化が少ない、好ましい d_f と d_a の比は、 $0.1 \leq d_f / d_a \leq 5$ となる。0.1よりも小さいと、層間拡散が起こりやすく、また5よりも大きいと、反強磁性体による固定磁界が弱くなること、または反磁界により磁区の乱れが大きくなる。

【 0 0 4 0 】

また本発明は、下部電極上に形成され、前記下部電極が、金属多層膜であることを特徴とする垂直電流型磁気抵抗素子である。素子に電流を流す下部電極は、形状効果による特性バラツキを押さえるために、数十nm程度から数百nm程度と厚く形成する必要がある。このために熱処理温度によっては粒成長が無視できなくなり、特性にバラツキを与える。粒成長を抑制するために下部電極を異なる材料の多層構造とすることで耐熱性を高めることができる。

【 0 0 4 1 】

このような金属多層膜としては、Ag、Au、Al、Cuから選ばれた少なく

とも1種を主組成とする高導電性金属層と、I V a ~ V I a および, V I I I から選ばれた少なくとも1種を主組成とする元素、あるいは導電性酸化物、導電性窒化物、導電性炭化物より選ばれた粒成長抑制層との多層膜であることが望ましく、高導電性金属層の厚みとしては数nm~100nm程度、粒成長抑制層としては数nm~数nm程度が好ましい。

【0042】

また本発明の中間層が酸素、窒素、炭素、硼素から選ばれた少なくとも1種の元素を含む絶縁体または半導体であるとき、トンネル磁気抵抗効果による垂直電流型磁気抵抗素子が可能となる。好ましい酸化物、窒化物、炭化物、硼素化物、または半導体としては例えば、 SiO_2 , SiC , Si_3N_4 , Al_2O_3 , AlN , Cr_2O_3 , TiC , HfO_2 , HfN , HfC , Ta_2O_5 , TaN , TaC , BN , B_4C , DLC , C_6O 、あるいは前記化合物の混成物が挙げられる。

【0043】

また本発明の中間層が遷移金属から選ばれた少なくとも1種の元素、あるいは遷移金属と酸素、窒素または炭素から選ばれた少なくとも1種の化合物導電性材料であり、かつ素子面積が $0.01\mu\text{m}^2$ 以下であることを特徴とすることで、低保持力あるいは高耐熱処理性を持つC P P G M R効果による垂直電流型磁気抵抗効果素子が作製できる。

【0044】

素子面積が $0.01\mu\text{m}^2$ 以下で素子抵抗の向上を図り、同時に微細化による抗磁力の劣化、耐熱処理性の劣化の課題を先述の本発明の磁気抵抗素子により解決する。

【0045】

また中間層としては、遷移金属のなかでも特に、V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Cu, Ag, Au, Ru, Rh, Ir, Re, Osが好ましい。またこれらの元素が導電性を失わない程度に酸化、窒化、炭化した導電性化合物、あるいは前記遷移金属Xと酸化物、窒化物、炭化物、硼化物から選ばれたR ($\text{R}=\text{SiO}_2$, SiC , Si_3N_4 , Al_2O_3 , AlN , Cr_2O_3 , Cr_2N , TiO , TiN , TiC , HfO_2 , HfN , HfC , Ta_2O_5 , TaN , TaC , BN , B_4C 、あるいは以上の合成物) のX R化合物、あるいはX/Rの2ように層以上の多層膜を用いるこ

とで素子抵抗の向上あるいは耐熱性の向上ができる。

【0046】

また少なくとも中間層を挟む磁性層のうち、少なくとも一つの磁性層の少なくとも一部が、酸素、窒素または炭素を含有する強磁性体、またはアモルファス強磁性体であることで、CPPGMR効果による垂直電流型磁気抵抗素子の素子抵抗を向上させることができる。酸素含有強磁性体としては例えばFe₃O₄、MnZnフェライト、NiZnフェライトなどのフェライト材料に代表されるスピネル酸化物、ガーネット型酸化物、あるいはペロブスカイト型酸化物等、またはTMO (T=Fe, Co, Ni M=Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mg)等の酸化物強磁性体が好ましい、また窒素含有強磁性体としてはTN, TMN(ここで、T=Fe, Co, Ni M=Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mg)等の窒化物強磁性体が望ましい。また炭素含有強磁性体としてはTMC(ここで、T=Fe, Co, Ni M=Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mg)等が好ましい。アモルファス材料として、例えばCo(Fe)NbZr, Co(Fe)TaZr, CoFeB、Co(Fe)Ti, Co(Fe)Zr, Co(Fe)Nb, Co(Fe)MoBZr, Co(Fe)VZr, Co(Fe)MoSiZr, Co(Fe)MoZr, Co(Fe₉MoVZr,もしくはCo(Fe)MnB等が好ましい。

【0047】

本発明の垂直電流型磁気抵抗素子の自由磁性層を磁気メモリ層とすることで、高いS/Nをもち、低消費電力なメモリ素子として用いることができる。

【0048】

また本発明の垂直電流型磁気抵抗素子の自由磁性層の少なくとも一部をフラックスガイドとしてもちいることで、バルクハウゼンノイズなどが少ない高S/Nの磁気再生素子として用いることができる。

【0049】

また本発明の自由磁性層の素子形状の最長幅をa、最短幅をbとすると、a/bが $5 < a/b < 10$ 以下であることで、メモリ安定性が高い磁気抵抗素子、あるいは再生感度の高い磁気抵抗素子を作製できる。

【0050】

また本発明の垂直電流型磁気抵抗素子は、300℃以上450℃以下のプロセス熱処理後に、200℃～400℃の磁場中熱処理を施すことで、優れたMR特

性を得ることができる。ここでプロセス熱処理とは、水素シンターやパッシベーション膜の形成を指す。ネール温度、あるいはブロッキング温度近くでの熱処理の後、磁場中熱処理を施すことで、特に反強磁性体のピン磁界方向が一様に決定される。

【 0 0 5 1 】

本発明の垂直電流型磁気抵抗素子で特に反強磁性体を用いた素子では、300℃以上450℃以下の磁場中熱処理を施すことで、さらに強い固定磁界を得ることができる。

【 0 0 5 2 】

また本発明の垂直電流型磁気抵抗素子を複数個搭載し、且つ電磁波による通信情報を前記垂直電流型磁気抵抗素子の自由磁性層に保存することを特徴とした携帯装置では、MRAMの不揮発且つ高速である特徴に加え、低保持力により低消費電力を実現できるために、携帯装置において、画像、音声などの大容量で、高速な書き込み、読み出しが必要なメモリとして用いることができる。

【 0 0 5 3 】

【発明の実施の形態】

本発明の磁気抵抗素子の最も単純な基本構成は中間層を挟持する少なくとも2層の磁性層の間に中間層を通じて電流を流す形状で有ればよい。最も単純には、絶縁、あるいは導電基板上に下部電極／（下地層または反強磁性層）／固定磁性層／中間層／自由磁性層を気相成膜法を用いて形成する。あるいは下部電極／（下地層）／自由磁性層／中間層／固定磁性層／（反強磁性層）を形成する。この多層膜をメサ型に加工し、側面を層間絶縁体で覆った後、上部電極を形成し、下部電極と上部電極間に電流を流し、磁性層1と磁性層2の間の磁化相対角の変化に応じた電圧変化を読む。

【 0 0 5 4 】

各磁性層、反強磁性層、層間絶縁層、電極、中間層等を形成する気相成膜法は、イオンビームデポジション（IBD）、クラスターイオンビームまたはRF、DC、ECR、ヘリコン、ICPまたは対向ターゲットなどのスパッタリング法、MBE、イオンプレーティング法等、通常薄膜形成に用いられるPVDで作製

することができる。特に層間絶縁膜や、中間層作製にはCVDを用いてもよい。またさらにそれぞれの層が酸化物、窒化物、炭化物、硼化物などである場合は、化学ビームエピタキシーや、ガスソースMBE、反応性蒸着、反応性スパッタを用いて作製してもよく、また気相成膜法で形成後、反応元素の原子、分子、イオン（プラズマ）、ラジカル等を、適当な分圧、反応温度、時間を制御することで反応させて作製してもよい。プラズマや、ラジカル作製には、ECR放電、グロー放電、RF放電、ヘリコンあるいはICP等により発生できる。

【0055】

また本発明の磁気抵抗素子のメサ加工は、通常の微細加工プロセスで用いられるイオンミリング、RIE、EB、FIB等の物理的あるいは化学的エッチング法、必要に応じた線幅を用いたフォトリソグラフィ技術を用いて作製することができる。また下部電極の平坦化のために、CMP法や、クラスターイオンビームエッチングを用いることもMR向上に効果的である。

【0056】

(実施例1)

マグネトロンスパッタによりSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

【0057】

(サンプル1)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(30)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al₂O₃/NiFe(8)/Ta(3)

(サンプル2)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(30)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al₂O₃/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

(サンプル3)

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(30)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al₂O₃/NiFe(5)/Ru(0.7)/NiFe(3)/Ta(3)

(括弧内は膜厚で単位はnm)

ここで、Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)は下部電極兼下地層、PtMnは反強磁性体、CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)は固定磁性層、Al₂O₃は中間層、残りが自由磁性層（最表面T

a(3)は保護膜)である。

【0058】

熱処理条件は、240℃、5kOeの磁界中で1.5時間行った。それぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が2~10 μm^2 角になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図1に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。図のように自由磁性層の電流が流れる面積は、中間層に電流が流れる素子面積に比較して僅かに小さい大きさとした。加工した素子のMRを直流四端子法により室温で測定した。図2~図4に試料1~3のMR曲線例(5 \times 5 μm^2)を示す。RAは何れも、60~70 $\Omega\mu\text{m}^2$ 程度である。試料1、試料2では、通常のスピンバルブ型のMR曲線を示しMRは24及び、30%程度であった。一方、試料3では、MRは25%程度で、400Oe近傍に特徴的なMR値の変曲が見られる。これは試料3では磁性体層であるNiFe同士が、外部磁界が大きくなるに従い、スピントロップし、この変化が磁気抵抗の変化として観測されたものと思われる。すなわち、図5に模式的に示す自由磁性層内の外部磁界に対する磁化の応答のように、試料1、試料2においては外部磁場が強くなるにつれ、自由磁性層の磁化方向は外部磁場方向と並行に近づくものと思われる。一方、試料3においては、膜厚が厚い磁性体層(試料3では中間層側の磁性体層)が外部磁場に対して一度並行方向を向くために、MRが最大(本実施例では中間層を挟む上下の磁化方向が反平行)になるが、4000e程度で、自由磁性層の非磁性体層を挟む上下の磁性層がいったんスピントロップを行うため(図4、a)、中間層を挟む磁化の反平行状態が崩れ、MRが低下するものと思われる。この後、再び自由磁性層を構成する磁性体層が、何れも外部磁場に対して並行になろうとするためにMRが増大をはじめるものと思われる。

【0059】

次に、これらのサンプルの ± 50 (Oe)でのMR曲線の形から、試料1では抗磁力が大きく、また角型形状が悪い。試料2では抗磁力が最も小さく、形状も比較的良い。また試料3では角型が最も良いが、抗磁力が比較的大きいことが観察される。

【0060】

図 6 にそれぞれの試料の、素子幅に対する抗磁力の変化を示す。試料 1 では素子サイズが微細になるにつれ、反磁界に起因すると思われる抗磁力の増大が見られる。また試料 3 では、試料 1 に比べ素子幅の減少に対する抗磁力の増大が緩やかで、 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ の素子では試料 1 を下回る傾向が見られる。これは磁性体層に膜厚差を設けた非磁性体層との多層構造とすることで、実質的に反磁界の影響を受ける磁性層の膜厚が 2nm 程度となっていることによると考えられる。一方、試料 ②では、抗磁力の増大は、素子幅に対しほとんど見られない。これは、非磁性体層である Ta 層を挟んだ、同じ膜厚を持つ 2 層の NiFe からの漏れ磁界が静磁結合したことで反磁界が抑制された結果であると思われる。

【 0 0 6 1 】

サンプル 2 について、NiFe に挟まれた非磁性体層である Ta の厚みを変え抗磁力の変化を調べた。素子サイズは、 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ とした。この結果、Ta 厚みが 2.6 ~ 10 nm の範囲ではサンプル ①よりも低い抗磁力を得た。非磁性体層として Ta の他、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Al, SiO₂, SiC, Si₃N₄, Al₂O₃, AlN, Cr₂O₃, Cr₂N, TiO, TiN, TiC, HfO₂, HfN, HfC, Ta₂O₅, TaN, TaC, BN, B₄C などについて調べたところ、非磁性の金属、酸化物、窒化物、炭化物など何れであっても Ta と同様の効果を持つことが分かった。

【 0 0 6 2 】

次に、サンプル 2 について、素子サイズを $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ とし Ta を挟む 2 層の NiFe の厚みをについて調べた。まず、2 層の厚みを同じにして厚みを変化させたところ、1 nm 以上 100 nm 以下では抗磁力の減少が確認できた。この膜厚の範囲で、Ta 層を挟む 2 層の NiFe の厚みを異なるように作製したところ、同じ膜厚であるときに比較し抗磁力は、増加する傾向が見られた。この磁性体層の膜厚差の関係をさらに、自由磁性層を、

サンプル a : NiFe(x)/Ta(3)/NiFe(Y)/Ta(3)/NiFe(Z)

サンプル b : NiFe(X)/Ta(3)/CoFe(Y)/Ta(3)/NiFe(Z)

サンプル c : NiFe(X)/Ta(3)/NiFe(Y)/Ta(3)/CoFe(Z)

について、X, Y, Z を様々に変化させることで調べた。この結果、サンプル a では、 $X+Y+Z$ の厚みが一定の条件において、 $X+Z=Y$ の条件で低い抗磁力が得られ、さら

に $X=Z$ のときほぼ最小値を得た。またサンプルbでは、 $X+Y+Z$ の厚みが一定の条件において、NiFeの飽和磁化を Ms_1 、CoFeの飽和磁化を Ms_2 とすると、 $Ms_1 \times (X+Z) = Ms_2 \times Y$ の条件で低い抗磁力が得られ、最小値は $X=Z$ の時であった。さらにサンプルcでは、 $Ms_1 \times X + Ms_2 \times Z = Ms_1 \times Y$ の時に低い抗磁力を得た。

【 0 0 6 3 】

これらのことから、自由磁性層を構成する磁性体層の内、中間層側より m ($m = 1, 2, \dots$) 番目に配置された磁性体層を、磁性体層 m とし、前記磁性体層 m の平均飽和磁化 M_m と平均膜厚 d_m の積を $M_m \times d_m$ とすると、 m が奇数である $M_m \times d_m$ の総和が、 m が偶数である $M_m \times d_m$ の総和と実質的に等しいときに低い抗磁力を得る磁気抵抗素子が可能となることが分かる。

【 0 0 6 4 】

また、サンプル3について、NiFeに挟まれた非磁性体層として、V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Cu, Ag, Auについて抗磁力の変化を調べた。素子サイズは $2 \times 2 \mu m^2$ とした。サンプル3と同様に、抗磁力の値がサンプル1より小さくなる非磁性体の厚みは、Vでは0.9 nm、Nbでは0.95 nm、Taでは0.7 nm、Crでは0.7 nm、Moでは0.52 nm、Wでは0.55 nm、Reでは0.42 nm、Ruでは0.8 nm、Irでは0.4 nm、Cuでは0.8 nmなどのように、約1 nmよりも小さい領域で最小値を示し、それぞれ非磁性体層の厚みが増えるに従い、いったん抗磁力がサンプル①と同等にまで増大し、Vでは1.8 nm、Crでは2.5 nm、Reでは1.5 nm、Cuでは2.1 nm等のように1.5～2.6 nmで再び減少することが確認できた。尚、それぞれの、非磁性体の層厚は成膜速度から換算しているために、実際の膜厚とは多少の誤差があるものと思われる。また2.6 nm以上では抗磁力の減少は確認できるものの、サンプル2と同様、スピントロップは観測できなかった。本実施例の非磁性体は、単元素であるほか、これらの元素から選ばれた合金、またこれらの元素の一部を窒素、酸素などを反応させた化合物であってもよい。

【 0 0 6 5 】

次に、サンプル3及びサンプル1と基本構成が同じで、素子サイズを $2 \times 2 \mu m^2$ とする垂直電流型磁気抵抗素子において、自由磁性層の構成を、

サンプル d : $\text{NiFe}(2 \times X)$

サンプル e : $\text{NiFe}(5/4 \times X)/\text{Ru}(0.7)/\text{NiFe}(3/4 \times X)$

(括弧内の式はNiFeの厚み、単位はnm)

とし、Xを変えることで磁性体層の膜厚依存性を調べたところ、0.5nm以上100nm以下ではサンプルbの構成において抗磁力の減少が確認できた。100nm以上については素子加工が困難であったために測定を行っていないが、同様の効果が期待できるものと思われる。

【0066】

この膜厚の範囲で、Ru層を挟む2層のNiFeの厚みが同じになるように作製したところ、異なる膜厚であるときに比較べMRは減少した。

【0067】

この磁性体層の膜厚差の関係をさらに、自由磁性層を、

サンプル f : $\text{NiFe}(X)/\text{Ru}(0.7)/\text{NiFe}(Y)/\text{Ru}(0.7)/\text{NiFe}(Z)$

サンプル g : $\text{NiFe}(X)/\text{Ru}(0.7)/\text{CoFe}(Y)/\text{Ru}(0.7)/\text{NiFe}(Z)$

サンプル h : $\text{NiFe}(X)/\text{Ru}(0.7)/\text{NiFe}(Y)/\text{Ru}(0.7)/\text{CoFe}(Z)$

についてX,Y,Zを様々に変化させることで調べた。この結果、サンプルfでは、 $X+Y+Z$ の厚みが一定の条件において、

$X+Z=Y$ の条件でMRが小さくなり、さらに $X=Z$ のときほぼ最小値となった。またサンプルgでは、 $X+Y+Z$ の厚みが一定の条件において、NiFeの飽和磁化を M_{s1} ,CoFeの飽和磁化を M_{s2} とすると、 $M_{s1} \times (X+Z) = M_{s2} \times Y$ の条件でMRは小さくなり、最小値は $X=Z$ の時であった。さらにサンプルhでは $M_{s1} \times X + M_{s2} \times Z = M_{s1} \times Y$ の時にMRが最小値となった。

【0068】

これらのことから自由磁性層を構成する磁性体層の内、中間層側よりm ($m=1, 2, \dots$) 番目に配置された磁性体層を、磁性体層mとし、前記磁性体層mの平均飽和磁化 M_m と平均膜厚 d_m の積を $M_m \times d_m$ とすると、mが奇数である $M_m \times d_m$ の総和が、mが偶数である $M_m \times d_m$ の総和と異なる垂直電流型磁気抵抗素子では高MRを有する磁気抵抗素子が可能となることがわかる。

【0069】

以上の自由磁性層の磁性体層、および固定磁性層の中間層近傍の磁性体層として、NiFeあるいは、CoFeを用いたが、CoNbZr, CoTaZr, CoFeB, CoTi, CoZr, CoNb, CoMoBZr, CoVZr, CoMoSiZr, CoMoZr, CoMoVZr,もしくはCoMnB等のCo系アモルファス材料、あるいはFeSiNb, Fe(Si,Al,Ta,Nb,Ti)N等のFe基微結晶材料、。あるいは、Fe,Co,Niから選ばれた金属強磁性元素を50%以上含む磁性体で、例えばFeCo合金、NiFe合金、NiFeCo合金、その他、FeCr、FeSiAl,FeSi,FeAl、FeCoSi、FeCoAl、FeCoSiAl、FeCoTi、Fe(Ni)CoPt、Fe(Ni)(Co)Pd、Fe(Ni)(Co)Rh、Fe(Ni)(Co)Ir、Fe(Ni)(Co)Ru等の強磁性、あるいは希薄磁性合金、またFeN、FeTiN、FeAlN、FeSiN、FeTaN、FeCoN、FeCoTiN、FeCoAlN、FeCoSiN、FeCoTaN等の窒化物、またFe₃O₄、あるいはXMnSb、(Xは、Ni,Cu,Ptから選ばれた少なくとも一つ)、LaSrMnO₃、LaCaSrMnO₃、CrO₂のハーフメタリック、あるいは、ペロブスカイト型酸化物、MnZnフェライト、NiZnフェライト等のスピネル型酸化物、ガーネット型酸化物等を50%以上含んでいる強磁性体またはフェリ磁性体であれば、同様の効果がある。

【 0 0 7 0 】

また以上の実施例では中間層としてAl₂O₃を用いたが、その他SiO₂、SiC、Si₃N₄、Al₂O₃、AlN、Cr₂O₃、TiC、HfO₂、HfN、HfC、Ta₂O₅、Ta₂N、TaC、BN、B₄C、DLC、C₆₀、あるいはこれらの混成物であっても同様の効果がある。

【 0 0 7 1 】

(実施例 2)

マグネトロンスパッタによりSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

【 0 0 7 2 】

サンプル 1

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/CoFe(32)/Al₂O₃(X)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/PtMn(20)/Ta(3)

サンプル 2

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/((CoFe(4)/Ta(3)/CoFe(4))*4/Al₂O₃(X)Fe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/PtMn(20)/Ta(3)

サンプル 3

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/((CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(5))*4/Al₂O₃(X)/CoFe(3)/Ru(0.

7)/CoFe(3)/PtMn(20)/Ta(3)

(括弧内は膜厚で単位はnm)

ここで、(CoFe(4)/Ta(3)/CoFe(4))*4とは、(CoFe(4)/Ta(3)/CoFe(4))層を4階繰り返して作製したことを意味する。

【0073】

それぞれの構成を持つ、多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が 2×5 、 10×25 、 20×50 、 $40 \times 100 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図7、及び図8に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。尚、サンプル1～3の中間層であるAl203の膜厚Xはは、それぞれの素子面積において、測定値が 100Ω 程度となるように膜厚を調整している。微細加工後、 300°C 、 5 kOe の磁界中で1.5時間熱処理を行った。

【0074】

図7の形状に微細加工したサンプル1～3においてそれぞれの抗磁力とMRを比較した。結果を(表1)に示す。素子面積が $2 \times 5 \sim 20 \times 50 \mu\text{m}^2$ の大きさのサンプルでは、サンプル2、3がそれぞれサンプル①よりも低い抗磁力と高いMRを示した。一方、素子面積が $40 \times 100 \mu\text{m}^2$ では、サンプル2、サンプル3ともMRは高いものの、サンプル3の抗磁力はサンプル2を上回っていることがわかる。

【0075】

【表1】

素子形状	サンプル1 MR(%) / 抗磁力(Oe)	サンプル2	サンプル3
2×5	39/49	46/40	46/3
10×25	40/18	46/16	47/ 3
20×50	41/15	48/15	49/ 2
40×100	37/ 9	45/10	45/ 3

【 0 0 7 6 】

また、同じサンプルを図 8 の形状に微細加工したところ、MRはそれぞれ 1 ～ 2 %以上向上し、ヒステリシス形状の角型が改善した。

【 0 0 7 7 】

(実施例 3)

マグネトロンスパッタによりSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

【 0 0 7 8 】

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(30)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al₂O₃/CoFe(d₁)/Ru(0.7)/NiFe(d₂)/Ta(3)

(括弧内d₁、d₂は膜厚で単位はnm)

それぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が2 μ m角になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図 1 に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。熱処理条件は、260℃、5 k O e の磁界中で 1 . 5 時間行った。作製した素子を ± 200 (Oe)の印可磁界中でMRを測定し、比較的小外部磁界におけるMRの変化を調べた。結果を(表 2)に示す。尚ここでCoFeの飽和磁化M₁は2.15TまたNiFeの飽和磁化はM₂は1Tで、この組成ではCoFeがより高スピン分極率である。また表中N mとは外部磁界に応答する実効膜厚d₂₂を、 $d_{22}=(M_2 \times d_2 - M_1 \times d_1)/M_2$ より算出し印可磁界方向における膜面内の反磁界係数を求めた値である。mたSは、 $M_1 \times d_1 - M_2 \times d_2$ の絶対値である。

【 0 0 7 9 】

【表 2】

d1	d2	$(M1 \times d1 + M2 \times d2) / S$	$(M2 \times d2 - M1 \times d1) / M2$	Nm	MR (%)
2	4.5	44	0.2	0.00008	40
2	4.8	18.2	0.5	0.0002	46
2	5	13.28571429	0.7	0.003	47
2	10	2.50877193	5.7	0.004	49
2	20	1.547770701	15.7	0.008	43
2	30	1.33463035	25.7	0.012	41
2	50	1.188183807	45.7	0.019	40
2	100	1.089864159	95.7	0.036	30

【0080】

(表 2) より、 $(M1 \times d1 + M2 \times d2) / S$ の値が 1.1 よりも大きく 20 よりも小さい範囲で、且つ Nm が 0.02 よりも小さい領域で高い MR が得られることが分かる。これらは、Nm が大きい場合、磁区の乱れが生じ MR が減少し、また $(M1 \times d1 + M2 \times d2) / S$ の値が大きい場合、反強磁性カップリングの影響を強く受けるために抗磁力が増大し、磁化回転が困難になったためと思われる。

【0081】

また本実施例では、軟磁性材料として Ni₈₁Fe₁₉ を用いたが、他に、FeSiAl, FeSi, Fe₉₀Co₁₀ 合金あるいは、CoNbZr, CoTaZr, CoFeB, CoTi, CoZr, CoNb, CoMoBZr, CoVZr, CoMoSiZr, CoMoZr, CoMoVZr, もしくは CoMnB 等の Co 系アモルファス材料、あるいは FeSiNb, Fe(Si, Al, Ta, Nb, Ti)N 等の Fe 基微結晶材料, MnZn フェライト, NiZn フェライト等の酸化物材料等を用いても同様の条件下で好ましい MR を得た。また高スピン分極材料としては、Fe, Co, Ni から選ばれた金属強磁性元素を 50% 以上含む磁性体で、例えば本実施例のように、Fe_xCo_(100-x) ($15 \leq x \leq 100$) 組成の FeCo 合金、また、その他として Ni_xFe_(100-x) ($40 \leq x \leq 70$) 組成の NiFe 合金

、NiFeCo合金、その他、FeCr、FeSiAl、FeSi、FeAl、FeCoSi、FeCoAl、FeCoSiAl、FeCoTi、Fe(Ni)CoPt、Fe(Ni)(Co)Pd、Fe(Ni)(Co)Rh、Fe(Ni)(Co)Ir、Fe(Ni)(Co)Ru等の強磁性、あるいは希薄磁性合金、またFeN、FeTiN、FeAlN、FeSiN、FeTa₂N、FeCoN、FeCoTiN、FeCoAlN、FeCoSiN、FeCoTa₂N等の窒化物、またFe₃O₄、あるいはXMnSb、(Xは、Ni、Cu、Ptから選ばれた少なくとも一つ)、LaSrMnO₃、LaCaSrMnO₃、CrO₂のハーフメタリック強磁性体、ペロブスカイト型酸化物、スピネル型酸化物、ガーネット型酸化物等、を50%以上含んでいることでも同様の条件下で好ましいMRを得た。

【 0 0 8 2 】

(実施例 4)

NiFeメッキで構成した下部シールド上に下地層兼磁気分離層1としてTa、固定磁性層1として、PtMn(20)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)、中間層1としてAl₂O₃、磁性体層1としてCoFe(1)/NiFe(4)、保護層としてTa(2)を成膜したのち、メサ型に微細加工を施し、層間絶縁膜1を形成後、ECRでTaを除き、続いて磁性体層2であるNiFe(10)で構成されたフラックスガイドを形成後、非磁性体層2であるRu(0.7)、磁性体層3であるCoFe(2)、中間層2であるAl₂O₃、固定磁性層2であるCoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/PtMn(20)と保護層を形成し、フラックスガイドを残すようにメサ加工した後、層間絶縁膜2を形成し、磁気分離層2と上部シールドを設け、図9に示す、フラックスガイド型のセンサーを作製した。

【 0 0 8 3 】

尚、多層膜の構成は以下のような構成となる。

【 0 0 8 4 】

下部シールド/磁気分離層1 /PtMn(20)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al₂O₃/CoFe(1)/NiFe(4)
/NiFe(10)/Ru(0.7)/CoFe(2)/Al₂O₃/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/PtMn(20)/磁気分離層2/上部シールド

次に、このセンサーを260℃の磁場中で熱処理することで、固定磁性層1と固定磁性層2の磁化を同方向に固定した。磁性体層1と磁性体層2は強磁性カップリング、また磁性体層2と磁性体層3は反強磁性カップリングをしている。従っ

てフラックスガイドを通じて導入される外部磁界に対して非磁性層 1 または非磁性層 2 を挟む磁性体層の磁化方向がそれぞれで異なる極性を示すことになる。上部電極から下部電極に電流を流し、下部電極とフラックスガイド間の電位を V_1 、フラックスガイドと上部電極間の電位を V_2 とし、それぞれの電位の差を図 10 のように取ることで、 S/N の高いセンス出力を得た。

【 0 0 8 5 】

また本実施例の他、自由磁性層をメモリとした MRAM 等においても、高い S/N を得ることができた。

【 0 0 8 6 】

(実施例 5)

マグネトロンスパッタにより Si 熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

【 0 0 8 7 】

サンプル 1

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/(CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3))/Al₂O₃(X)/CoFe(1)/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(6)/Ta(3)

サンプル 2

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/(CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3))*10/Al₂O₃(X)/CoFe(1)/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(6)/Ta(3)

サンプル 3

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/(CoFe(2)/Ru(0.7)/CoFe(3))*10/Al₂O₃(X)/CoFe(1)/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(6)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位は nm)

ここで、(CoFe(Y)/Ru(0.7)/CoFe(Y))*10 とは、(CoFe(Y)/Ru(0.7)/CoFe(Y)) 層を 10 回繰り返して作製したことを意味する。また、CoFe は飽和磁化が 2 T、NiFe は 1 T のものを用いた。

【 0 0 8 8 】

それぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が 2×5 、 10×25 、 20×50 、 $40 \times 100 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図 1 に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵

抗素子とした。尚、サンプル 1 ～ 3 の中間層である Al₂O₃ の膜厚 Z は、それぞれの素子面積において、測定値が 100 Ω 程度となるように膜厚を調整している。微細加工後、330℃、5 k O e の磁界中で 1.5 時間熱処理を行った。

【 0 0 8 9 】

それぞれの MR を ±5000e で測定した結果を（表 3）に示す。

【 0 0 9 0 】

【表 3】

素子形状	サンプル 1 MR (%)	サンプル 2 MR (%)	サンプル 3
2×5	25	30	18
10×25	27	32	18
20×50	26	31	22
40×100	17	22	10

【 0 0 9 1 】

サンプル 1 及び 2 では、反強磁性体無しでもスピバルブ型の MR を示したのに対し、サンプル 3 では、保持力差型の MR 特性を示した。素子面積が 40×100 μ m² の大きさのサンプルでは、サンプル 1 ～ 3 とともに MR の低下が大きい。これは、素子面積が増大し 1000 μ m² を超えたあたりで、固定磁性層内の磁区が多軸化が著しくなったためと思われる。また何れの素子形状においても、サンプル 1 または 2 の方が高い MR を示している。サンプル 3 での MR の低下は固定磁性層である (CoFe(2)/Ru(0.7)/CoFe(3))*10 層から漏れ磁界が生じ、自由磁性層である CoFe(1)/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe 層の磁区に乱れを生じ、MR が低下したものであると思われる。またサンプル 1 に比べサンプル 2 の MR が高いのは、非磁性体層と磁性体層の層数がより多いために安定した固定磁性層として働いているものと思われる。

【 0 0 9 2 】

このように、固定磁性層を構成する磁性体層の内、中間層側より m (m = 1, 2, ...) 番目に配置された磁性体層を、磁性体層 m とし、前記磁性体層 m の

平均飽和磁化 M_m と平均膜厚 d_m の積を $M_m \times d_m$ とすると、 m が奇数である $M_m \times d_m$ の総和が、 m が偶数である $M_m \times d_m$ の総和と実質的に等しいことで、高いMRが実現できることが分かる。

【 0 0 9 3 】

次に、サンプル 2 について、CoFeに挟まれた非磁性体層として、V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Cu, Ag, AuについてMRの変化を調べた。熱処理温度は200～450℃とした。また素子サイズは $2 \times 2 \mu m^2$ とした。サンプル 2 と同様に、高いMRが得られる非磁性体の厚みは、0.3 nm～2.6 nmの範囲であった。また熱処理温度が高くなるにつれ特に0.6 nm以下の膜厚のサンプルでは、MRの低下が著しかった。非磁性体としては上記の金属元素の合金、あるいはこれらの金属元素を50%以上含む合金または化合物であっても同様の効果があることが確認できた。

【 0 0 9 4 】

また、磁性体層の厚みとしては、0.3 nm以上10 nm以下であるときに、高いMRを実現できた。

【 0 0 9 5 】

(実施例 6)

マグネトロンスパッタによりSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

【 0 0 9 6 】

サンプル 1

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al₂O₃/CoFe(1)/NiFe(4)/Ta(3)

サンプル 2

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/CoFe(3)/Ru(0.7)/Al₂O₃(0.25)/CoFe(3)/Al₂O₃/CoFe(1)/NiFe(4)/Ta(3)

サンプル 3

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/CoFe(3)/Ru(0.35)/Al₂O₃(0.25)/Ru(0.35)/CoFe(3)/Al₂O₃/CoFe(1)/NiFe(4)/Ta(3)

サンプル 4

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/CoFe(3)/RuAlO(0.8)/Ru(0.35)/CoFe(3)/Al₂O₃/CoFe(1)/NiFe(4)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位はnm)

ここで、CoFeは飽和磁化が2.2T、NiFeは1Tのものを用いた。

【0097】

それぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図1に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。尚、サンプル①～④の中間層であるAl₂O₃の膜厚は、それぞれの素子面積において、RAが $100 \Omega \mu\text{m}^2$ 程度となるようにした。

【0098】

微細加工後、300℃及び400℃で、5kOeの磁界中で1.5時間熱処理を行った。

【0099】

それぞれのMRを±5000eで測定した結果を(表4)に示す。

【0100】

【表4】

温度	サンプル1	サンプル2	サンプル3	サンプル4
℃	MR(%)	MR(%)	MR(%)	MR(%)
300	48	43	35	30
400	2	15	13	11

【0101】

(表4)に示すように、固定磁性層の非磁性体層としてRuを用いたサンプル1では、300℃の熱処理では最も高いMRを示したものの、400℃の熱処理後では最もMRの低下が大きかった。これは他のサンプルに比べ、固定磁界の劣化が最も大きかったことから、CoFe磁性体層とRu層の層構造が熱処理により乱れた、あるいは相互拡散を起こしたためと思われる。その他のサンプルでは400℃の熱処

理後も、固定磁界が強った。サンプル 2 ～ 4 での 400℃での MR の低下には、本実施例サンプルにおける中間層である Al₂O₃ の酸化条件が不十分であったことが含まれているものと考えられる。

【 0 1 0 2 】

またこの他の実験から非磁性体層としては、金属 X (X=Cu, Ag, Au, Ru, Rh, Ir, Re, Os) と酸化物、窒化物、炭化物、硼化物から選ばれた R (R=, SiO₂, SiC, Si₃N₄, Al₂O₃, AlN, Cr₂O₃, Cr₂N, TiO, TiN, TiC, HfO₂, HfN, HfC, Ta₂O₅, TaN, TaC, BN, B₄C、あるいは以上の合成物) を X/R の 2 層以上に多層化する、あるいは金属 X と酸化物 R の化合物とすることでも耐熱性の向上が見られた。

【 0 1 0 3 】

(実施例 7)

マグネトロンスパッタにより一軸磁界中で Si 熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

【 0 1 0 4 】

サンプル 1

Ta(3)/Cu(500)/X(3)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Fe₃O₄(0.25)/Al₂O₃/Fe₃O₄(0.25)/NiFe(4)/Ta(3)

サンプル 2

Ta(3)/Cu(500)/X(3)/Co(3)/Ru(0.7)/Co(3)/Fe₃O₄(0.25)/Al₂O₃/Fe₃O₄(0.25)/NiFe(4)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位は nm)

ここで、X は、Hf (bcc), Nb (bcc), Ta (bcc), Ru (hcp), Pt (fcc), Cu (fcc) を選び、また CoFe は bcc 構造となる組成を選んだ。

【 0 1 0 5 】

それぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図 1 に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。尚、サンプル①、②の中間層である Al₂O₃ の膜厚は、それぞれの素子面積において、RA が $100 \Omega \mu\text{m}^2$ 程度となるようにした。成膜直後の MR 値を測定した結果を (表 5) に示す。

【0106】

【表5】

X	結晶構造	サンプル 1 bcc	サンプル 2 hcp
		MR(%)	MR(%)
Mn	bcc	3	2
Ag	fcc	3	5
Hf	bcc	15	10
Ta	bcc	15	11
Nb	bcc	13	8
Cr	bcc	15	16
Ru	hcp	7	13
Pt	fcc	7	14
Cu	fcc	8	21

【0107】

またその他の実験の結果、固定磁性層が磁性体層と非磁性体層の多層膜である場合、下地層としてI Va～V Iaおよび, V I I I およびCuより選ばれた少なくとも1種の元素を選ぶことで、

反強磁性材料を用いずとも、成膜直後より、強い反強磁性結合を生じる働きがあることが分かった。またこれらの下地を用いたMRは、FeMn等の反強磁性体を用いるよりも高温までMRの劣化が少ないことが確認できた。特に、この下地層と、下地層と接する磁性体層がfccまたはhcp構造から選ばれた少なくとも1つの結晶構造、または、いずれもがbcc構造であることで、特に固定層内の磁性体層間の反強磁性結合を強くし高いMRを得る働きがあることが分かった。またこれらのサンプルと、下地層の代わりにFeMnあるいはIrMnを用いたサンプルを300～450℃の磁場中で熱処理後のMRを比較したところ、本実施例の下地を用い

た垂直磁気抵抗効果素子の方が、高いMRを示した。

【0108】

(実施例8)

マグネトロンスパッタにより一軸磁界中でSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

【0109】

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/X(30)/CoFe(3)/Al₂O₃/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位はnm)

ここで、Xは、Crベースの反強磁性材料またはMnベースの反強磁性材料である。

【0110】

それぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図1に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。350℃、磁場中で熱処理後のMR値を測定した結果を(表6)に示す。

【0111】

尚、表中組成を分析したものについては、組成比も記す。

【0112】

【表 6】

	反強磁性体	MR (%)
比較例	IrMn	6
比較例	FeMn	7
実施例	Cr80Mn20	25
実施例	Cr50Mn50	27
実施例	CrTc	10
比較例	Cr99.5Ru0.5	3
実施例	Cr99Ru1	20
実施例	Cr95Ru5	25
実施例	Cr80Ru20	24
比較例	Cr75Ru25	2
比較例	Cr99.5Rh0.5	4
実施例	Cr99Rh1	23
実施例	Cr90Rh10	27
実施例	Cr80Rh20	25
比較例	Cr75Rh25	7
比較例	Cr99.5Re0.5	6
実施例	Cr99Re1	14
実施例	Cr90Re10	25
実施例	Cr80Re20	17
比較例	Cr75Re25	5
実施例	CrOs	12
実施例	CrIr	19
実施例	Cr50Pd50	12
実施例	CrPt	13
実施例	CrAg	11
実施例	Cr50Au50	19
実施例	Cr95Al5	13
実施例	Cr76Al24	22
実施例	Cr70Al30	20
実施例	CrPtRu	18
実施例	CrPdRu	17
実施例	CrPtRe	16
実施例	CrPdRe	18
実施例	CrPtRh	15
実施例	CrPdRh	13

【0113】

(表 6) のように、反強磁性体層が、Mn、Tc、Ru、Rh、Re、Os、

I r、P d、P t、A g、A u、A lから選ばれた少なくとも1種とC rの合金であるとき、優れた耐熱処理性を表す。またその他の実験からこれらの合金前記組成以外の添加元素が10at%以下含まれていても同様の効果があることが分かった。

【0114】

(実施例9)

マグネトロンスパッタにより一軸磁界中でSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

【0115】

サンプル1

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/X(30)/CoFe(3)/Al₂O₃/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

サンプル2

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFeCr(2)/X(30)/CoFe(3)/Al₂O₃/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

サンプル3

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFeCr(2)/X(30)/Co(2)/CoFe(1)/Al₂O₃/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位はnm)

ここで、XはMnベースの反強磁性材料である。

【0116】

それぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図1に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。5K0eの磁場中で350℃で熱処理後のMR値を測定した結果を(表7)に示す。

【0117】

尚、表中組成を分析したものについては、組成比も記す。

【0118】

【表 7】

	反強磁性体	サンプル 1	サンプル 2	サンプル
		MR (%)	MR (%)	MR (%)
比較例	IrMn	6	7	9
比較例	FeMn	7	8	10
比較例	Pt35Mn65	1	1	1
実施例	Pt40Mn60	18	24	25
実施例	Pt48Mn52	26	29	31
実施例	Pt55Mn45	17	19	22
比較例	Pt60Mn40	2	2	2
比較例	Pd35Mn65	1	1	1
実施例	Pd40Mn60	11	14	15
実施例	Pd50Mn50	16	18	20
実施例	Pd55Mn45	12	15	16
比較例	Pd60Mn40	1	1	1
比較例	(PtPd)35Mn65	1	1	1
実施例	(PtPd)40Mn60	15	17	21
実施例	(PtPd)Mn	23	26	29
実施例	(PtPd)Mn	16	18	20
比較例	(PtPd)Mn	1	1	1

【0 1 1 9】

(表 7) より、P t または P d を含有する M n 系反強磁性材料では、特定の組

成範囲では、350℃の熱処理温度においてもIrMn、FeMn以上の耐熱処理性を示す。またこれらの実施例のサンプルをVSMで磁化曲線を調べたところ、450℃の熱処理後においては、350℃よりさらに固定磁界が上昇し、固定磁性層の飽和磁化の減少がほとんど見られなかった。一方、IrMnやFeMnでは450℃の熱処理後に固定磁性層の飽和磁化が著しく減少し、固定磁界が失われ相互拡散が起こっているものと思われる。

【0120】

またサンプル①の下地としてNiFeCrを用いたサンプル②では、さらに耐熱性が向上していることが分かる。同様の効果はNiFe、Cu等をはじめfcc構造を持つ下地層あるいはhcp、hct構造を持つ下地層で確認できた。またX線回折の分析の結果、実施例のような下地を設けることで、反強磁性膜の(111)面配向が強くなっていることが分かった。また先述の(実施例8)記載のCrベース反強磁性膜においては、下地層がbcc構造となるとき、さらに耐熱性が向上することが分かった。

【0121】

さらにサンプル③のように反強磁性体にCo層を設けることで、さらに耐熱処理性が向上することがわかる。Coは、CoFeに比較し、相互拡散を起こしにくいためと思われる。

【0122】

以上のことから、反強磁性体層が、組成式 $Mn_{100-X}Me_X$ (MeはPd、Ptから選ばれた少なくとも1種)で表され、 $40 \leq X \leq 55$ (原子量%)の範囲である時に好ましい耐熱処理性を示す。これは、IrMn、FeMnに比較し、貴金属含有量が多いためであると思われる。またこの他の実験からこのMnMe組成に、さらにTc、Ru、Rh、Re、Os、Ir、Pd、Pt、Ag、Au、Al等の含有量が10at%以下含まれていても優れた耐熱性を示した。

【0123】

また、反強磁性体層が下地層上に形成され、前記下地層と前記反強磁性体層がfccまたはhcp構造から選ばれた少なくとも1つの結晶構造、あるいは前記下地層と前記反強磁性体層がいずれもbcc構造であるとき、耐熱性が向上する。これは

反強磁性体の結晶成長が下地層により促進され、歪みが減少することにより、反強磁性体を構成する元素の拡散が抑制されるためであると思われる。

【 0 1 2 4 】

また少なくとも反強磁性体と接する磁性体層が、Coである時、特に耐熱処理性が高い。

【 0 1 2 5 】

(実施例 1 0)

マグネトロンスパッタによりSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

【 0 1 2 6 】

サンプル 1

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(30)/X(0.5)/CoFe(3)/Al₂O₃/CoFe(3)/Ta(3)

サンプル 2

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(30)/CoFe(1.5)/X(0.5)/CoFe(1.5)/Al₂O₃/CoFe(3)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位はnm)

ここで、固定磁性層の一部を構成する強磁性体である。

【 0 1 2 7 】

それぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図 1 に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。350℃、磁場中で熱処理後のMR値を測定した結果を(表8)に示す。

【 0 1 2 8 】

尚、表中組成を分析したものについては、組成比も記す。

【 0 1 2 9 】

【表 8】

	反強磁性体	サンプル 1	サンプル 2
		MR (%)	MR (%)
比較例	CoFe	23	23
実施例	Fe ₃ O ₄	30	34
実施例	MnZnフェライ ト	32	33
実施例	FeAlO	36	38
実施例	FeTaN	32	34
実施例	FeHfN	32	35
実施例	FeTaC	33	36
実施例	FeHfC	33	36
実施例	CoFeB	37	38
実施例	CoTaZr	38	40
実施例	CoTaNb	33	35

【0130】

(表 8) から、少なくとも反強磁性体層または非磁性体層のいずれかと接する磁性体層の少なくとも一部が、酸素または窒素または炭素から選ばれた少なくとも 1 種の元素を含有する強磁性体を用いることで、耐熱性が著しく向上することが分かる。

【0131】

これは、磁性体層の少なくとも一部が酸化物、窒化物あるいは炭化物など比較的熱安定な物質で構成されることで、熱処理時の層間拡散に基づく MR の劣化を抑制できたためと思われる。この構成は本実施例のように、磁性体層がその層内

において、金属強磁性体／酸素、窒素または炭素含有強磁性体／金属強磁性体のような3層構造、酸素、窒素または炭素含有強磁性体／金属強磁性体のような2層構造、あるいはさらに磁性体層が全部、酸素、あるいは窒素を含有した強磁性体であってもよい。

【0132】

酸素含有強磁性体としては本実施例のFe₃O₄、MnZnフェライトの他、NiZnフェライトなどのフェライト材料に代表されるスピネル酸化物、ガーネット型酸化物、あるいはペロブスカイト型酸化物等でも効果があることを確認している。また本実施例のFeAlOのようなTMO (T=Fe, Co, Ni M= Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mgから選ばれた一つ以上)等の酸化物強磁性体でも同様の効果があることを確認している。また窒素含有強磁性体としては本実施例のFeTaN, FeHfNの他、TN, TMN(ここで、T=Fe, Co, Ni M=Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mgから選ばれた一つ以上)等の窒化物強磁性体、また炭素含有強磁性体としては本実施例のFeTaC, FeHfCの他、TMC(ここで、T=Fe, Co, Ni M=Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mgから選ばれた一つ以上)等の窒化物強磁体でも同様の効果を確認している。

【0133】

また本実施例のように、少なくとも反強磁性体層または非磁性体層のいずれかと接する磁性体層の少なくとも一部が、アモルファス強磁性体であることで、熱処理時の層間拡散を抑制できる。アモルファス材料として特に限定はないが、Co(Fe)NbZr, Co(Fe)TaZr, CoFeB, Co(Fe)Ti, Co(Fe)Zr, Co(Fe)Nb, Co(Fe)MoBZr, Co(Fe)VZr, Co(Fe)MoSiZr, Co(Fe)MoZr, Co(Fe₉MoVZr, もしくはCo(Fe)MnB等では高耐熱処理性の効果を確認している。

【0134】

(実施例11)

マグネトロンスパッタによりSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

【0135】

サンプル1

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(da)/CoFe(df)/Al₂O₃/CoFe(1)/NiFe(5)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位はnm)

dfおよびdaを様々に変えて作製したそれぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図1に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。350℃、磁場中で熱処理後のMR値を測定した結果を(表9)に示す。

【0136】

【表 9】

	膜厚df	da	df/da	サンプル1
	nm	nm		MR (%)
比較例	1	3	0.33	6
比較例	2	3	0.66	8
比較例	10	3	3.3	7
比較例	50	3	17	6
比較例	60	3	20	3
比較例	1	5	0.2	9
実施例	2	5	0.4	18
実施例	10	5	2	13
比較例	50	5	10	7
比較例	60	5	12	5
比較例	1	10	0.1	9
実施例	2	10	0.2	24
実施例	10	10	1	32
実施例	50	10	5	21
比較例	60	10	6	9
比較例	1	20	0.03	8
実施例	2	20	0.1	23
実施例	10	20	0.5	29
実施例	50	20	2.5	19
比較例	60	20	3	8
比較例	1	100	0.01	2
比較例	2	100	0.02	4
実施例	10	100	0.1	17
実施例	50	100	0.5	21
比較例	60	100	0.6	9
比較例	1	200	0.005	1
比較例	2	200	0.01	3
比較例	10	200	0.05	6
比較例	50	200	0.25	9
比較例	60	200	0.3	7

【0137】

またそれぞれの微細加工前のサンプルを260℃、350℃、400℃、450℃磁場中熱処理後、VSMを用いて磁化曲線を調べた。全体的に、固定磁性層の厚みが厚く、反強磁性体の厚みが薄いほど、熱処理後の固定磁界がつよく、磁性体の構造が維持される傾向はあるが、反強磁性体が薄すぎると、固定磁界が減

少する傾向があった。また磁性体層の厚みが厚すぎると、固定磁界の減少が見られた。また 260℃～450℃後と熱処理温度が上がるにつれ、熱応力や、中間層界面の乱れによるものと思われる抗磁力の増大が観察されたものの、固定磁界そのものは次第に強くなり、熱処理温度が 350℃～400℃と高温プロセスを用いることで、反強磁性膜の固定磁界が増大するという効果が明らかとなった。これはMRカーブでも確認している。

【0138】

この一例として、図11に260℃と400℃で熱処理を行ったMR曲線を示す。

【0139】

但し、サンプル形状は、

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(300)/CoFe(3)/Al₂O₃/CoFe(3)/Ta(3)

である。図から中間層が最適化されていないため、あるいはFeCo3nm/PtMn30nmの比率が0.1と比較的小さいことによる拡散の影響と思われるMRの低下が観測されるものの、400℃の熱処理後において、明らかな固定磁界の増大が観察される。

【0140】

本実施例の中で、最も優れたサンプルにおいては450℃の熱処理後も15%以上のMRを得ている。MR値は、中間層の出来具合にも依存するために、実質的に本実施例の範囲すなわち、固定磁性層の層厚df、反強磁性体の厚みをdaとすると

$$2 \leq df \leq 50 \text{ nm}, 5 \leq da \leq 100 \text{ nm}, 0.1 \leq df/da \leq 5$$

の範囲においては優れた耐熱性が得られることが分かる。

【0141】

また本実施例では反強磁性体としてPtMnを用いたが、その他の反強磁性体においても350℃から450℃で熱安定性が得られる範囲はほぼ同じであることが確認できた。

【0142】

(実施例12)

マグネトロンスパッタによりSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

【 0 1 4 3 】

サンプル 1

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(20)/CoFe(6)/Al₂O₃/CoFe(1)/NiFe(5)/Ta(3)

サンプル 2

Ta(3)/(Cu(250)/Ta(3))*2/PtMn(20)/CoFe(6)/Al₂O₃/CoFe(1)/NiFe(5)/Ta(3)

サンプル 3

Ta(3)/(Cu(50)/Ta(3))*10/PtMn(20)/CoFe(6)/Al₂O₃/CoFe(1)/NiFe(5)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位はnm)

また(Cu(50)/Ta(3))*10とは、Cu(50)/Ta(3)を10回多層化したことを意味する。

【 0 1 4 4 】

それぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図1に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。300℃、350℃、400℃、450℃での磁場中熱処理後のMR値を(表10)に示す。

【 0 1 4 5 】

【表 1 0】

熱処理温度	サンプル 1	サンプル 2	サンプル 3
300	45	46	47
350	25	32	37
400	12	20	25
450	8	15	20

【 0 1 4 6 】

(表10)より、300℃の熱処理ではサンプル1、サンプル2、サンプル3のいずれも同程度のMRを示すのに対し、熱処理温度が上がるにつれ、サンプル2あるいはサンプル3のように下地電極が多層化されているほうが、MRの劣化

が少ない。

【0147】

同様の下部電極が、多層化されたことによる熱処理特性の向上は、CuとTaの組み合わせの他、Ag、Au、Al、Cuから選ばれた少なくとも1種を主組成とする高導電性金属層と、I Va～V Iaおよび、V I I I から選ばれた少なくとも1種を主組成とする元素、あるいは導電性酸化物、導電性窒化物、導電性炭化物より選ばれた粒成長抑制層との多層膜であれば同様の効果があることが確認できた。これらの多層膜電極は、熱処理による電極の粒成長を抑制し、層構造の乱れを少なくする働きがあるために、耐熱性を高まったものと考えられる。また、高導電性金属層の厚みとしては、粒成長の抑制の点から、数nm～100nm程度、粒成長抑制層としては数nm～数nm程度が好ましい。

【0148】

以上の実施例1～12においては、トンネル磁気抵抗効果を用いた素子について記載した。このトンネル磁気抵抗効果は、中間層が酸素、窒素、炭素、硼素から選ばれた少なくとも1種の元素を含む絶縁体または半導体であるときに起こり、具体的な酸化物、窒化物、炭化物、硼素化物、または半導体としては、SiO₂、SiC、Si₃N₄、Al₂O₃、AlN、Cr₂O₃、TiC、HfO₂、HfN、HfC、Ta₂O₅、TaN、TaC、BN、B₄C、DLC、C₆₀において同様の効果を確認している。またこれらの中間層内に、Cu、Ag、Au、Pt、Pd、Rh、RhIr、Ruなどをはじめとする元素が20%以下含まれていても、十分高抵抗であれば同様の効果を得ている。この中間層の形態としては、絶縁物と導電物の多層構造でもよく、また導電元素が絶縁体に覆われた構造でもよい。

【0149】

次に、本実施例では中間層が非絶縁体であり、GMR効果により磁気抵抗効果を示す場合について記載する。

【0150】

(実施例13)

マグネトロンスパッタによりSi熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

サンプル1

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(10)/Co(3)/Ru(0.7)/Co(3)/Cu(2.2)/Co(1)/NiFe(2)
/Pt(7)/Ta(10)

サンプル 2

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(10)/Co(3)/Ru(0.7)/Co(3)/Cu(2.2)/Co(1)/NiFe(2)
/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3))

サンプル 3

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(10)/Co(3)/Ru(0.7)/Co(3)/Cu(2.2)/Al2O3(0.3)/Co
(1)/NiFe(2)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

サンプル 4

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(10)/Co(3)/Ru(0.7)/Co(3)/Cu(1.1)/Al2O3(0.3)/Cu
(1.1)/Co(1)/NiFe(2)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

サンプル 5

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(10)/Co(3)/Ru(0.7)/Co(3)/CuAlO(2.2)/CoFe(1)/Ni
Fe(2)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

サンプル 6

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(10)/FeN(3)/Cr(0.7)/FeN(2)/CoFeB(1)/CuAlO(2.2)
/CoFeB(1)/NiFe(2)/Ta(3)/NiFe(4)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位はnm)

それぞれの多層膜をEBリソを用いて素子面積が $0.1 \times 0.1 \mu\text{m}^2$ になるようにメ
サ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図1に示すような
断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。なお、微細化された素子の厚みは何
れも同じとした。

【0 1 5 1】

磁場中熱処理後のMR値と抵抗値を(表11)に示す。

【0 1 5 2】

【表 1 1】

サンプル	Ω	MR (%)
1	0.6	2
2	0.5	10
3	1	12
4	1.1	15
5	0.8	12
6	1.5	8

【0153】

サンプル1とサンプル2より、自由磁性層が本発明の構成となることで、MRの向上が見られる。これは本発明の自由磁性層により磁区構造が変化したこと、および微細化により増大した反磁界を減少したためであると思われる。また、サンプル3あるいはサンプル4のように、高抵抗である非磁性体と遷移金属の多層膜とすることで、抵抗が上昇し、且つMRが向上していることが分かる。また同様のことが5のように、高抵抗非磁性体と遷移金属の化合物でも見られる。またサンプル6のように、磁性体層を高抵抗な窒化物やアモルファス強磁性体にすることで、若干MRが低下するものの、抵抗が増大していることがわかる。

【0154】

以上のように、中間層が遷移金属から選ばれた少なくとも1種の元素、あるいは遷移金属と酸素、窒素または炭素から選ばれた少なくとも1種の化合物導電性材料であり、かつ素子面積が $0.01\mu\text{m}^2$ 以下であることを特徴とすることで、高MR、高抵抗を持つGMR効果を利用した垂直電流型磁気抵抗効果素子が作製できことが分かる。

【0155】

素子面積が $0.01\mu\text{m}^2$ 以下であるのは素子抵抗の向上のために必要で、また、微細化による抗磁力の劣化先述の本発明の磁気抵抗素子により解決すること

ができる。

【 0 1 5 6 】

また中間層としては、本実施例のCuの他、遷移金属のなかでも特に、V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Cu, Ag, Au, Ru, Rh, Ir, Re, Osから選ばれた少なくとも1種であることで同様の効果が得られることを確認している。

【 0 1 5 7 】

また本実施例のRuAlO化合物や、Ru/Al₂O₃/Ruあるいは、Ru/Al₂O₃の多層膜のように、これらの元素が導電性を失わない程度に酸化、窒化あるいは炭化した導電性化合物、あるいは前記遷移金属Xと酸化物、窒化物、炭化物、硼化物から選ばれたR (R=, SiO₂, SiC, Si₃N₄, Al₂O₃, AlN, Cr₂O₃, Cr₂N, TiO, TiN, TiC, HfO₂, HfN, HfC, Ta₂O₅, TaN, TaC, BN, B₄C、あるいは以上の合成物) のXR化合物、あるいはX/Rの2ように層以上の多層膜を用いることで素子抵抗の向上あるいは耐熱性の向上ができることが確認できた。

【 0 1 5 8 】

また中間層を挟む磁性体として、本実施例のCoFeBの他、少なくとも一つの磁性層の少なくとも一部が、酸素、窒素または炭素を含有する強磁性体、またはアモルファス強磁性体であることで、CPPGMR効果による垂直電流型磁気抵抗素子の素子抵抗を向上させることができる。具体的には、酸素含有強磁性体としてはFe₃O₄, MnZnフェライト、NiZnフェライトなどのフェライト材料に代表されるスピネル酸化物、ガーネット型酸化物、あるいはペロブスカイト型酸化物等、またはTMO (T=Fe, Co, Ni M=Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mg)等の酸化物強磁性体で同様の効果が見られた。また窒素含有強磁性体としてはTN, TMN(ここで、T=Fe, Co, Ni M=Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mg)等の窒化物強磁性体で同様の効果が見られた。また炭素含有強磁性体としてはTMC(ここで、T=Fe, Co, Ni M=Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mg)等で同様の効果が見られた。またアモルファス材料として、Co(Fe)NbZr, Co(Fe)TaZr, CoFeB, Co(Fe)Ti, Co(Fe)Zr, Co(Fe)Nb, Co(Fe)MoBZr, Co(Fe)VZr, Co(Fe)MoSiZr, Co(Fe)MoZr, Co(Fe₉MoVZr, もしくはCo(Fe)MnB等で同様の効果を確認している。

【 0 1 5 9 】

(実施例 1 4)

MOS基板上に、マグネトロンスパッタにより下部電極配線を施し、CMPをかけたMOS基板上に、次のような多層膜を作製した。

【0 1 6 0】

サンプル 1

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFe(1)/FeCo(1)/Al₂O₃/CoFe(10)/PtMn(20)/Ta(3)

サンプル 2

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFe(2)/Ta(3)/NiFe(1)/FeCo(1)/Al₂O₃/CoFe(10)/PtMn(20)/Ta(3)

サンプル 3

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFe(3)/Ru(0.7)/FeCo(1)/Al₂O₃/CoFe(10)/PtMn(20)/Ta(3)

それぞれの膜の素子形状が a を長軸、b を短軸とする略楕円体となるようにステッパを用いてメサ加工し、それぞれの多層膜において、a/b が 1、1.5、5、10、12 の比率となる素子を作製した。尚全て a の長さは 1000nm とし、素子はワード線およびセンス線の幅は 2000nm とした。微細加工後、上部配線を形成し、400℃の水素シンターを行った後、図 1 2 に示すようなメモリ素子とした。このメモリーを 240℃の真空中で、10kOe の磁場を印可し、固定磁性層の磁化方向を決定した。

【0 1 6 1】

図 1 2 に示すMOSがOFFの状態、ワード線、及びセンス線に電流を流し、発生するクロス磁界により自由磁性層に書き込みを行い、次にMOSがONの状態、各素子にセンス電流を流し、自由磁性層が固定磁性層に対して、磁化が平行のときと、反平行の時の出力を比較した。それぞれの素子に必要な書き込み消費電力と、出力値について、規格化した値を消費電力について（表 1 2）また出力値について（表 1 3）に示す。

【0 1 6 2】

【表 1 2】

	サンプル 1	サンプル 2	サンプル 3
1	1	0.01	0.04
1.5	1.4	0.08	0.3
5	1.7	2	2.3
10	14.6	8.6	9.2
12	19.6	12	13

【0 1 6 3】

【表 1 3】

	サンプル 1	サンプル 2	サンプル 3
1	1	1.2	1.1
1.5	1.1	1.3	1.2
5	1.2	1.5	1.4
10	1.3	1.4	1.2
12	0.9	1.1	1

【0 1 6 4】

(表 1 2) および (表 1 3) より、本実施例のサンプル 2 及びサンプル 3 においては、低消費電力と高出力を両立できることが分かる。またこのとき、素子形状は a/b が $1.5 < a/b < 10$ 以下であるとき最も高い出力が得られる。

【0 1 6 5】

(実施例 1 5)

AlTiC 基板上に次のような構成をもつ磁気センサー (図 1 3) を形成した。

【0 1 6 6】

サンプル 1

下部シールド/磁気分離層 1 /PtMn(20)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al₂O₃/CoFe(1)/NiFe(3)

サンプル 2

下部シールド/磁気分離層 1 /PtMn(20)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al₂O₃/CoFe(1)/NiFe(3)

/NiFe(4)/Ta(3)/NiFe(4)/磁気分離層 2/上部シールド

サンプル 3

下部シールド/磁気分離層 1 /PtMn(20)/CoFe(3)/Ru(0.7)/CoFe(3)/Al₂O₃/CoFe(1)/NiFe(3)

/NiFe(5)/Ru(0.7)/NiFe(3)/磁気分離層 2/上部シールド

ここで、下線部は（図 1 3）のフラックスガイドに相当する。また熱処理は、フラックスガイド方向に 2 8 0℃ 1. 5 時間 5 k O e で行った後、フラックスガイドに垂直に（図 1 3 紙面に垂直）1 8 0 0℃ 1. 5 時間 5 K O e の磁場中で行った。

【0 1 6 7】

3 種類のセンサーを用いて、トラック密度が 90kTPI (tracks per inch) , 線記録密度は 550kBPI (bits per inch) で記録された HDD 記録媒体をデータ転送速度 211Mビット/秒で再生実験を行った。ヘッドの浮上量は 20nm とした。ヘッドのビット誤り率はサンプル 1 が 1×10^{-7} 、サンプル 2 が 1×10^{-8} 、サンプル 3 が $1 \times 10^{-8.5}$ であった。

【0 1 6 8】

以上の実施例のように本発明の自由磁性層を用いた磁気センサーは高い BER を実現できる。

【0 1 6 9】

（実施例 1 6）

マグネトロンスパッタにより一軸磁界中で Si 熱酸化基板上に以下の試料を作製した。

【0 1 7 0】

サンプル 1

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/PtMn(15)/CoFe(2)/Ru(0.7)/CoFe(2)/Al₂O₃/CoFe(1)/NiFe(1)/Ta(3)

サンプル 2

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFe(4)/PtMn(15)/CoFe(2)/Ru(0.7)/CoFe(2)/Al₂O₃/CoFe(1)/NiFe(1)/Ta(3)

サンプル 3

Ta(3)/Cu(500)/Ta(3)/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(2)/Ru(0.7)/CoFe(2)/Al₂O₃/CoFe(1)/NiFe(1)/Ta(3)

サンプル 4

Ta(3)/(Cu(5)/Ta(1))*100/NiFeCr(4)/PtMn(15)/CoFe(2)/Ru(0.7)/CoFe(2)/Al₂O₃/CoFe(1)/NiFe(1)/Ta(3)

サンプル 5

Ta(3)/Cu(500)/NiFe(1)/CoFe(1)/Al₂O₃/CoFe(3)/Ru(0.7)/Co₃₀Fe₇₀/PtMn(15)/Ta(3)

サンプル 6

Ta(3)/Cu(500)/NiFe(1)/CoFe(1)/Al₂O₃/CoFe(3)/Ru(0.7)/Co₅₀Fe₅₀(3)/PtMn(15)/Ta(3)

サンプル 7

Ta(3)/Cu(500)/NiFe(1)/CoFe(1)/Al₂O₃/CoFe(3)/Ru(0.7)/Co₉₀Fe₁₀(3)/PtMn(15)/Ta(3)

サンプル 8

Ta(3)/Cu(500)/NiFe(1)/CoFe(1)/Al₂O₃/CoFe(3)/Ru(0.7)/Co₉₀Fe₁₀(1)/NiFe(2)/PtMn(15)/Ta(3)

(括弧内の膜厚で単位はnm)

それぞれの多層膜をフォトリソグラフィを用いて素子面積が $2 \times 6 \mu\text{m}^2$ になるようにメサ型に微細加工し、層間絶縁膜を形成後、上部電極を形成し、図 1 または図 7 に示すような断面を持つ垂直電流型磁気抵抗素子とした。5Koe磁場中で300～400℃で熱処理後のMR値を測定した結果を(表 1 4)に示す。

【 0 1 7 1 】

尚、サンプル 1 ～ 8 で、CoFeと記載しているものは、Co₇₆Fe₂₄組成である。

【 0 1 7 2 】

【表 1 4】

サンプル	MR (%) 300℃	MR (%) 350℃	MR (%) 400℃
1	48	22	9
2	49	48	39
3	50	48	43
4	50	49	46
5	45	18	6
6	44	28	8
7	47	35	30
8	43	38	35

【 0 1 7 3 】

(表 1 4) より、膜下部を固定磁性層としたサンプル 1 ～ 4 においては、サンプル 1 に比べ、NiFeあるいはNiFeCr下地を用いたサンプル 2 またはサンプル 3 の耐熱性が優れている。またサンプル 3 の下地電極を多層化したサンプル 4 ではさらに耐熱性の向上が確認できる。一方、膜上部を固定磁性層としたサンプル 5 ～ 8 においては、PtMn下部のCoFe組成がCoリッチになるにつれ、あるいはNiFeとなることで、耐熱性の向上が見られる。

【 0 1 7 4 】

尚、X線回折からは Co₇₀Fe₅₀～Co₉₀Fe₁₀となるに従い、bccからhcpあるいはfcc構造へと変化していることが分かった。尚、本実施例の高耐熱性が特に他の実施例より優れているのは、構造の最適化ばかりでなく、Al₂O₃層の最適作製にも依存している。

【 0 1 7 5 】

またPtMnをPtPdMnに置き換えた場合も、同様に優れた高耐熱性を確認している

【 0 1 7 6 】

またこのときの好ましい組成は反強磁性体層が、 $Mn_{100-X} Me_X$ (Me は P d、P t から選ばれた少なくとも 1 種) で表され $40 \leq X \leq 55$ (原子量%) の範囲であった。

【 0 1 7 7 】

【発明の効果】

本発明の垂直電流型磁気抵抗素子により、従来困難であった抵抗磁力、高MRと高耐熱処理性が実現できる。高MRは、磁気センサーの感度向上、抵抗磁力化はMRAM等の磁気メモリーの書き込み消費電力低減、さらに高耐熱処理性は、MRAMを作製するCMOSや配線の特性バラツキを抑制するポストアニール温度の向上が可能になるという効果がある。この結果、HDD、光ディスク、DDSなどの磁気記録媒体の記録密度向上、ビットエラーレイトの向上に効果があり、さらに、MRAMの高密度化と、MRAMの低消費電力化に効果がある。また本発明の垂直電流型磁気抵抗素子を用いたMRAMは、低消費電力かつ大容量メモリとして携帯機器等への搭載が可能になるという顕著な効果もある。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の垂直電流型磁気抵抗素子の断面図

【図 2】

(実施例 1) のサンプル①のMR曲線を示す図

【図 3】

(実施例 1) のサンプル②のMR曲線を示す図

【図 4】

(実施例 1) のサンプル③のMR曲線を示す図

【図 5】

自由磁性層内の外部磁場に対する磁化の応答を示す図

【図 6】

素子幅と抗磁力の関係を示す図

【図 7】

本発明の垂直電流型磁気抵抗素子の断面図

【図 8】

本発明の垂直電流型磁気抵抗素子の断面図

【図 9】

本発明のフラックスガイドを用いた磁気センサの断面図

【図 1 0】

本発明のフラックスガイドを用いた磁気センサの動作原理図

【図 1 1】

MRの熱処理特性を示す図

【図 1 2】

本発明の垂直電流型磁気抵抗素子を用いたメモリを示す図

【図 1 3】

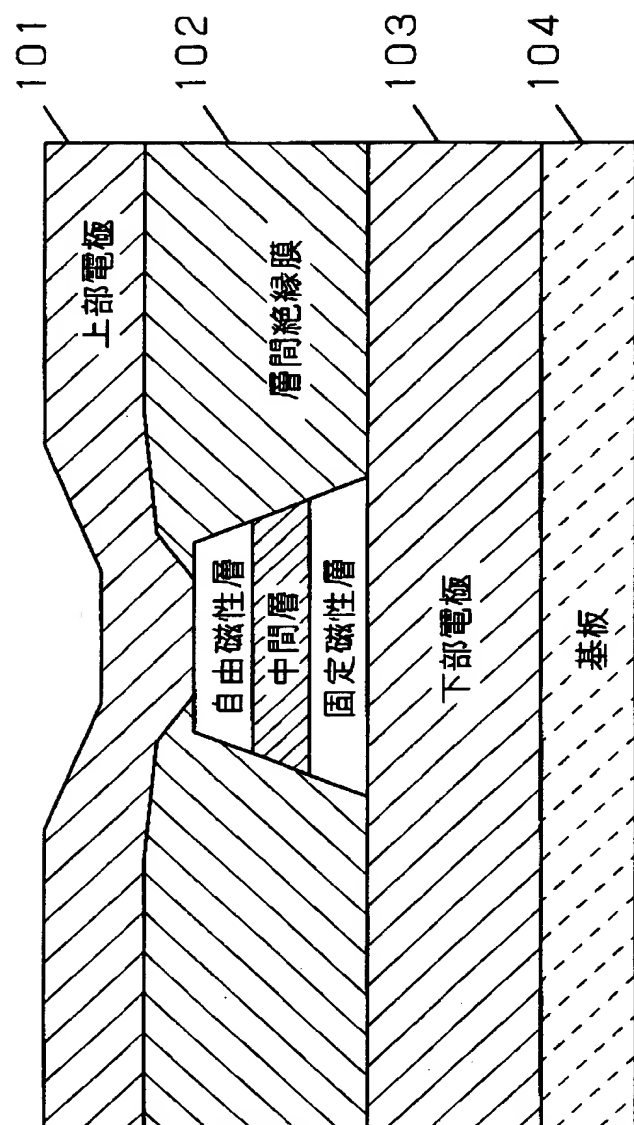
本発明のフラックスガイドを用いた磁気センサの断面図

【符号の説明】

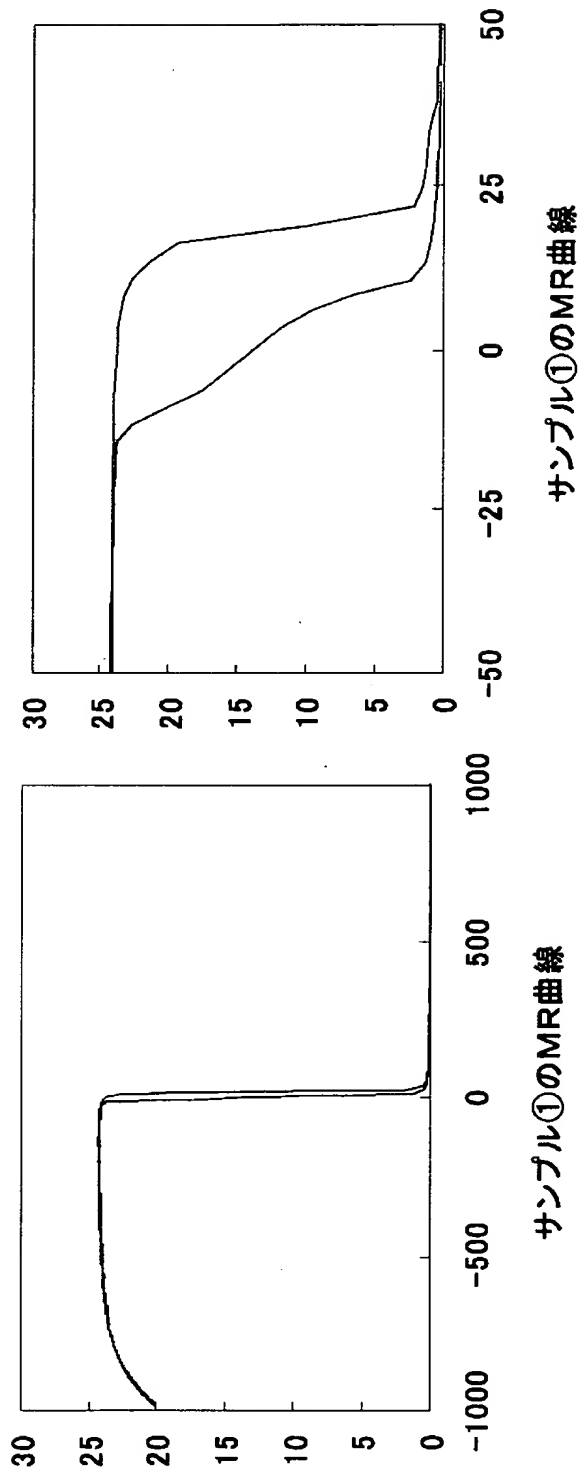
- 1 0 1 上部電極
- 1 0 2 層間絶縁膜
- 1 0 3 下部電極
- 1 0 4 基板

【書類名】 図面

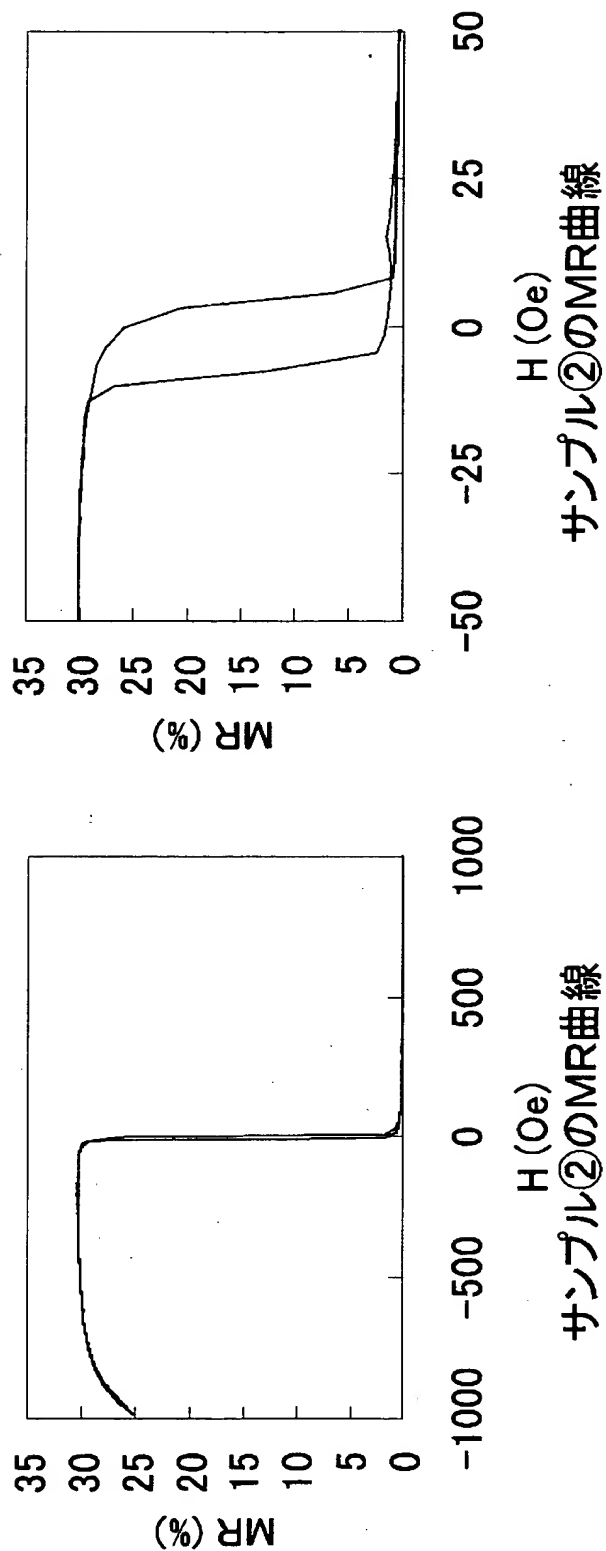
【図 1】



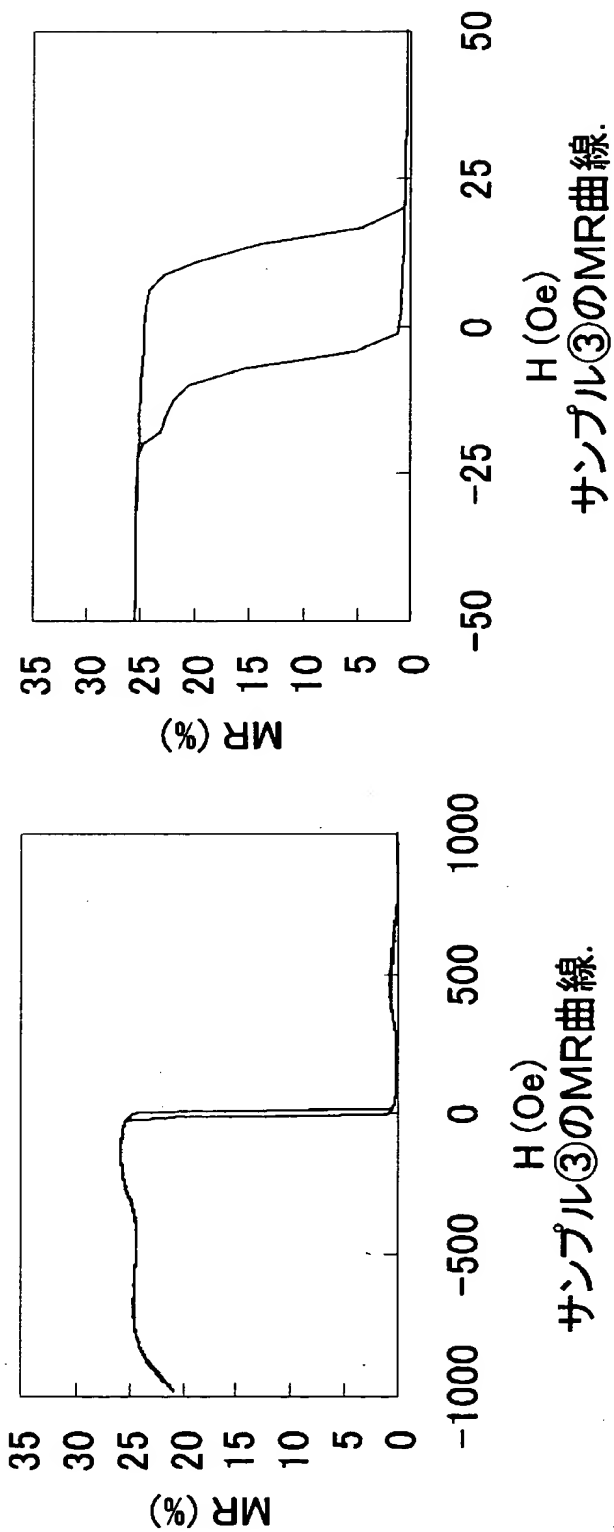
【図 2】



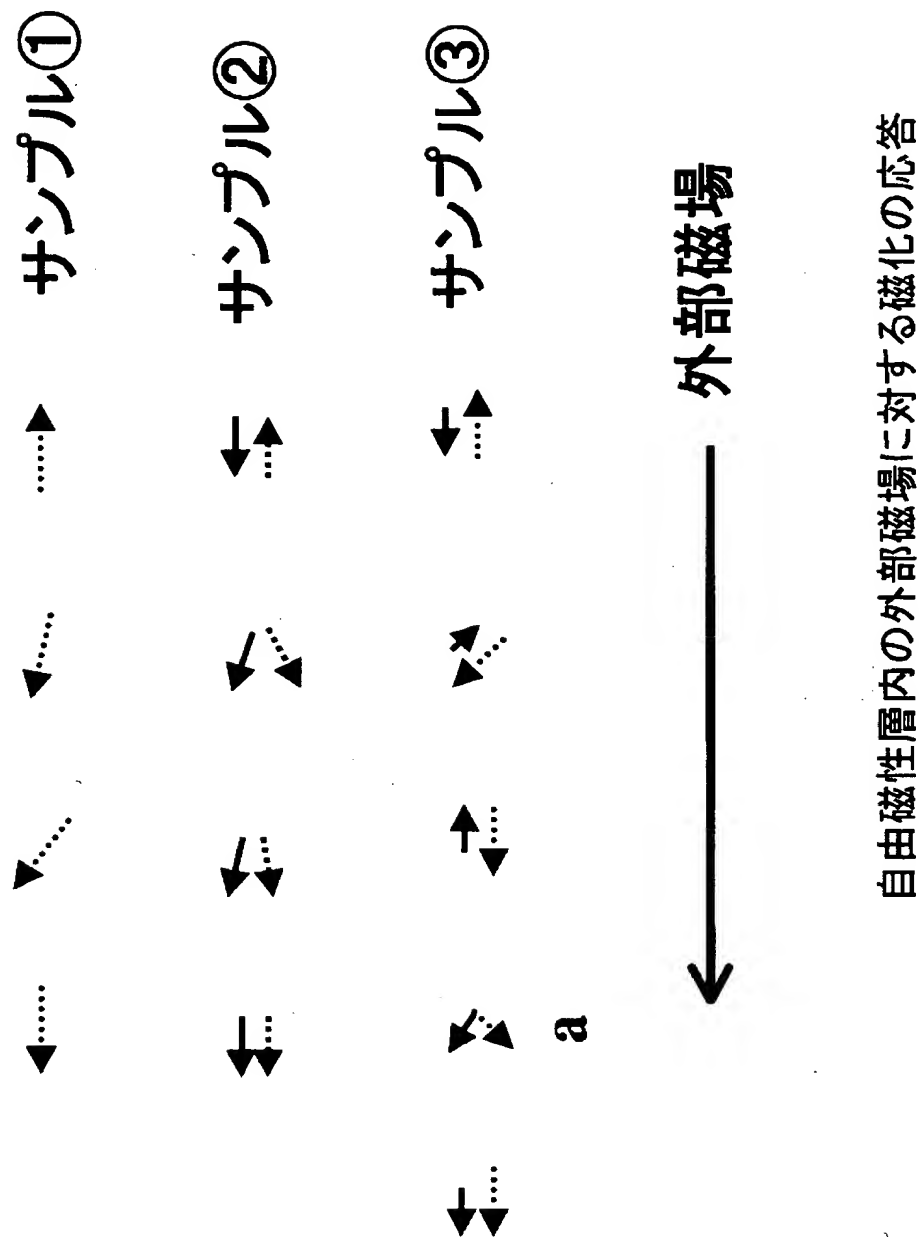
【図 3】



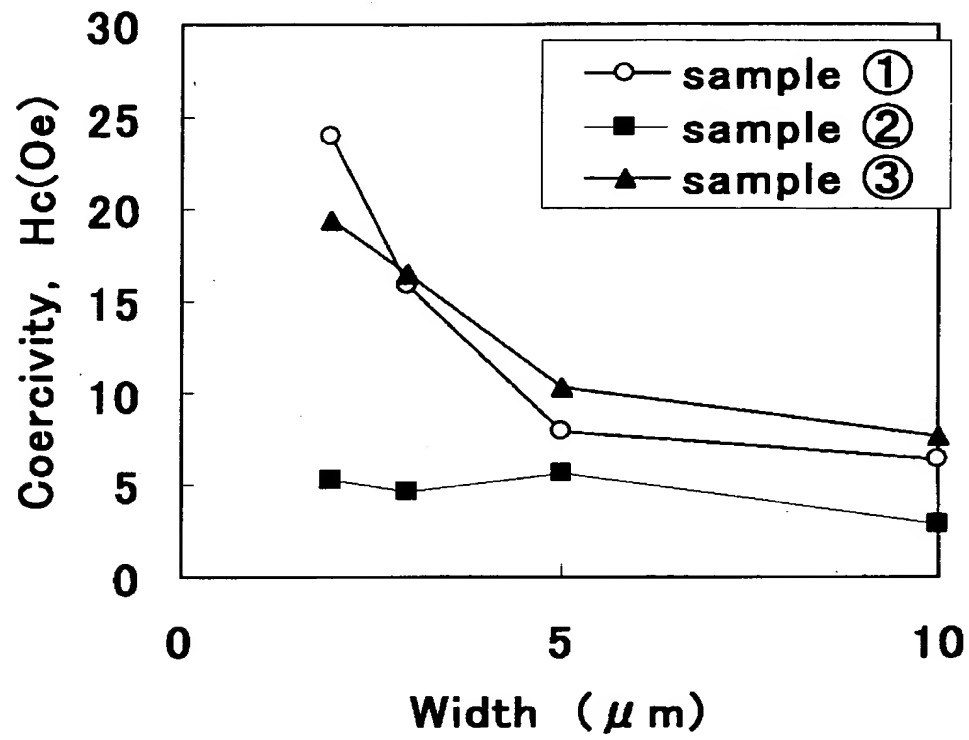
【図 4】



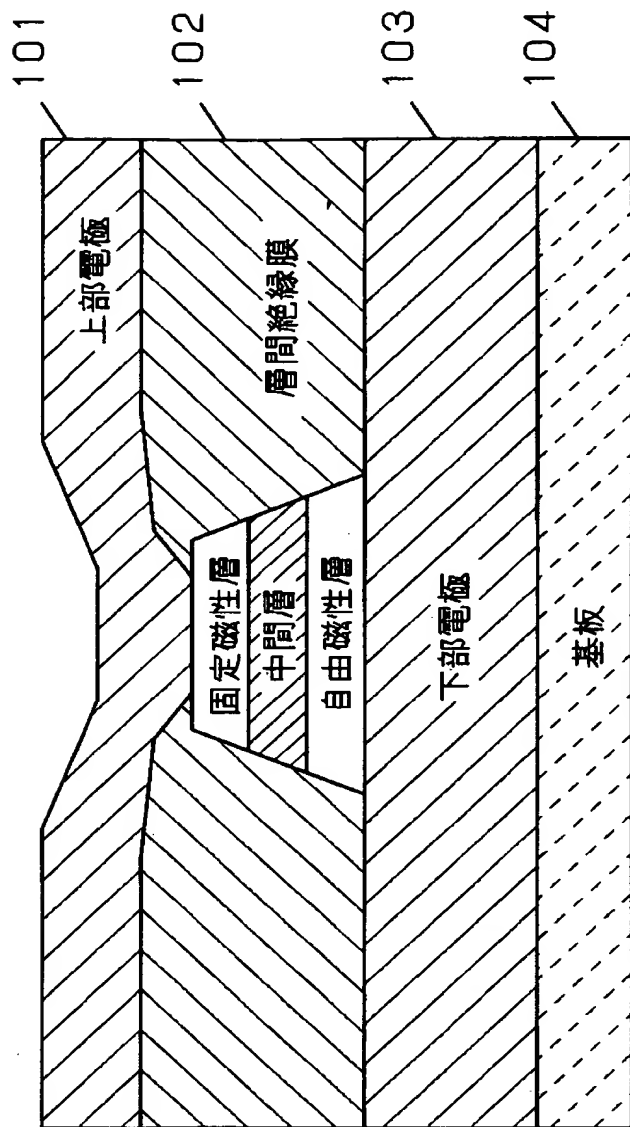
【図 5】



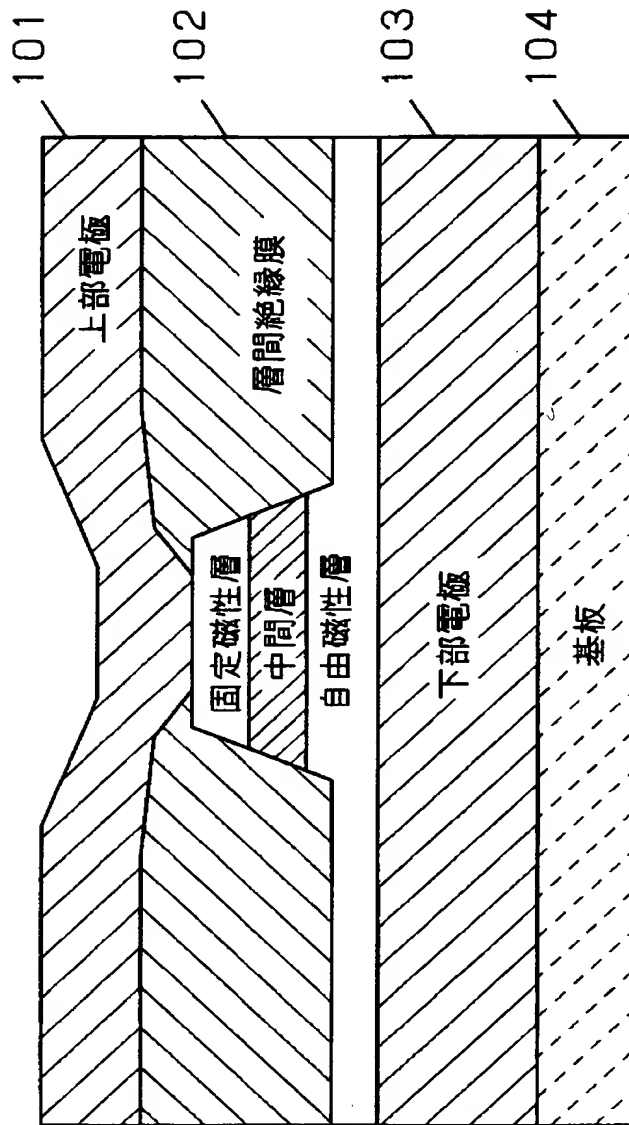
【図 6】



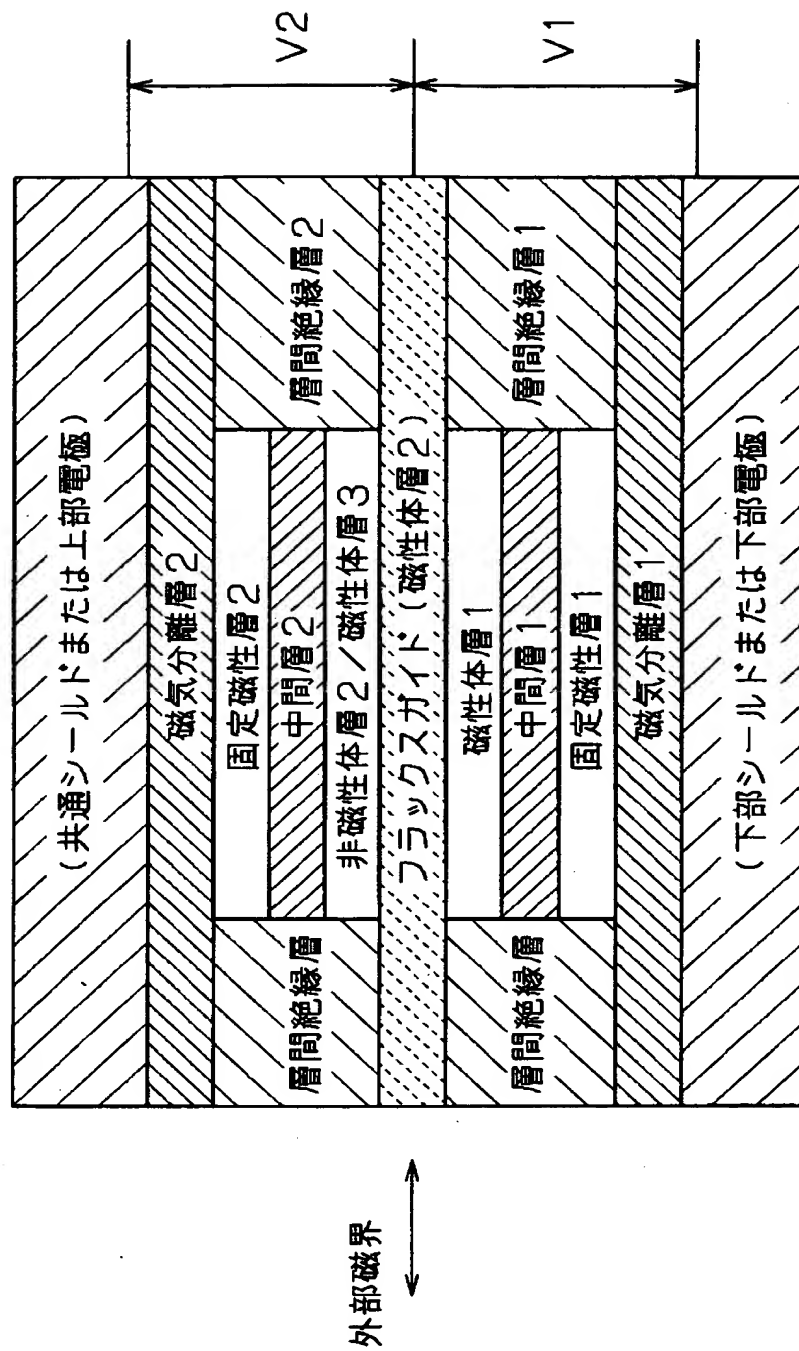
【図 7】



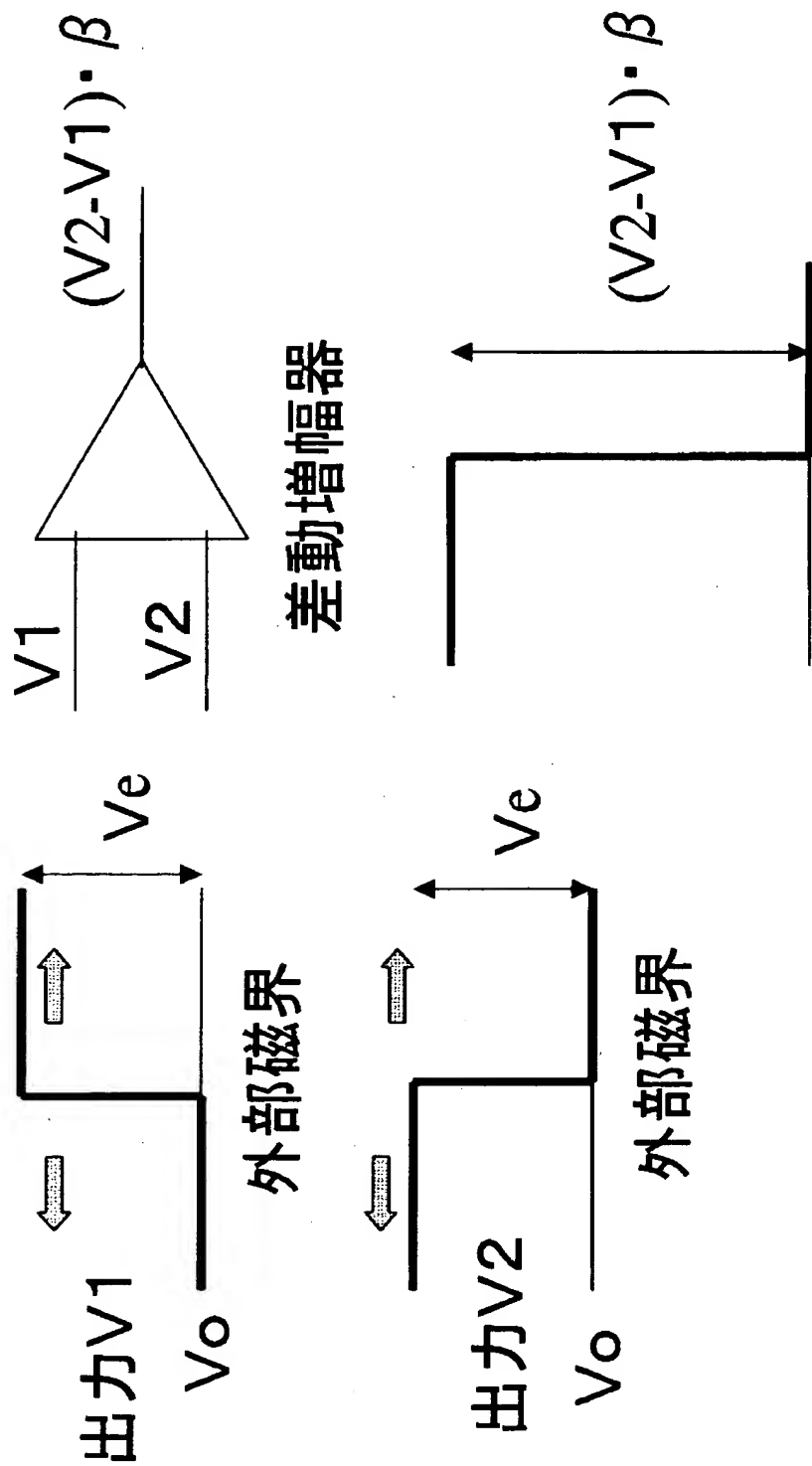
【図 8】



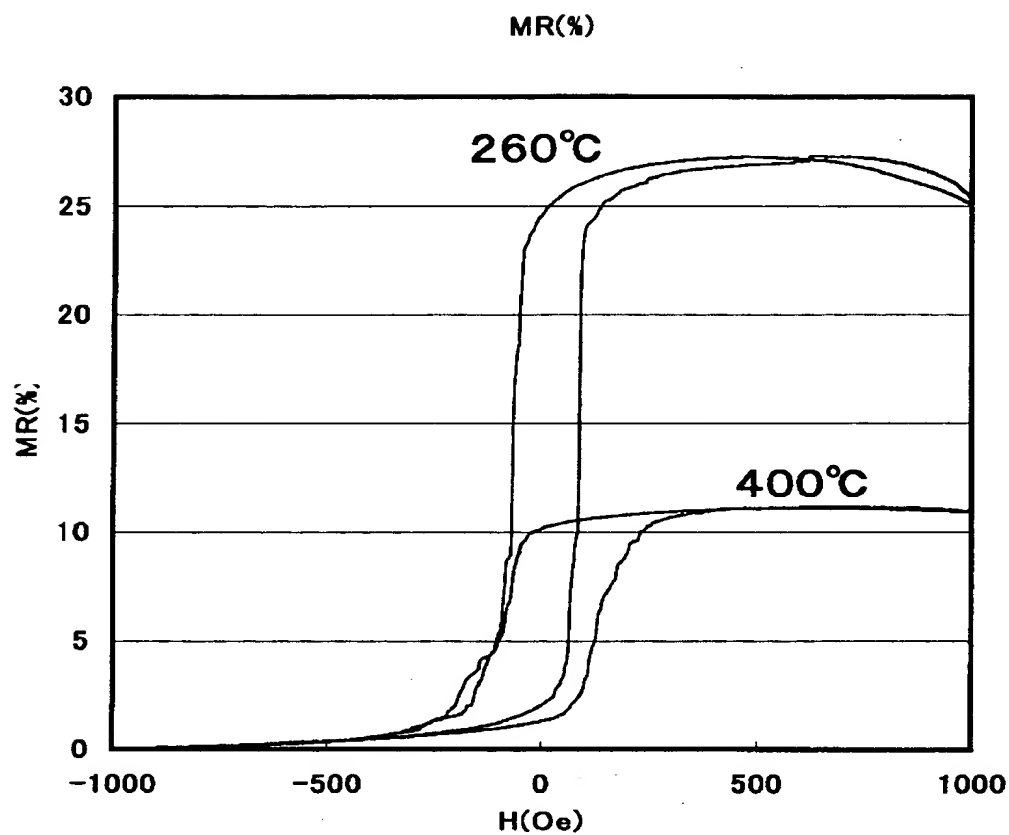
【図 9】



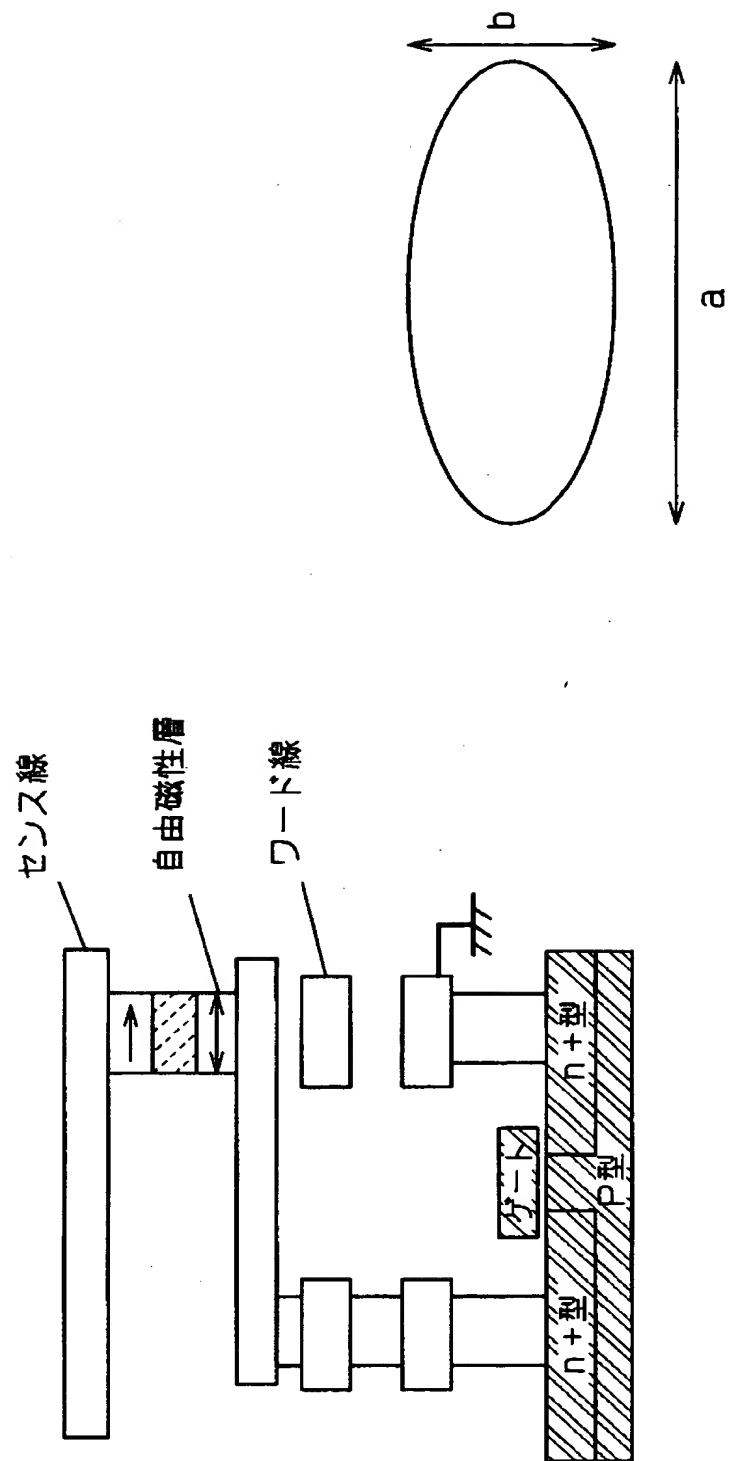
【図10】



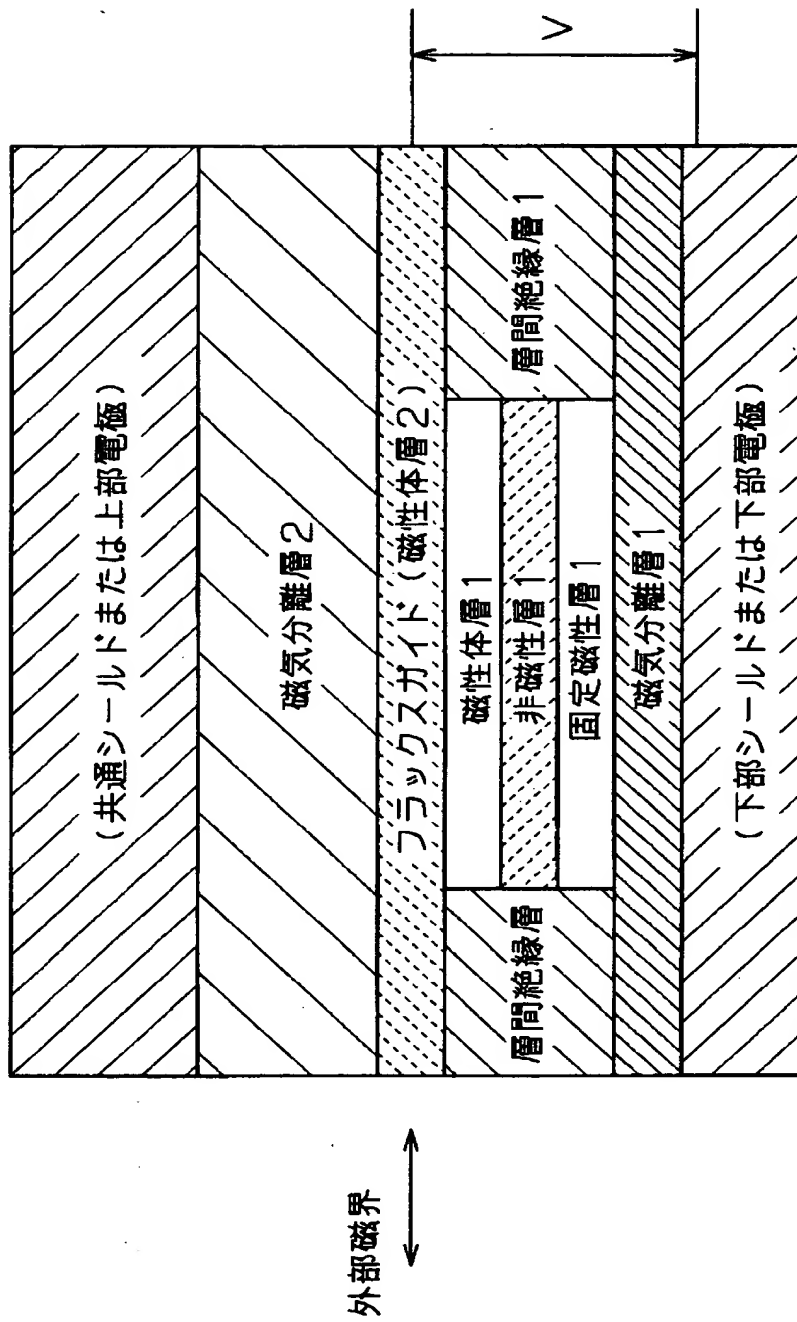
【図 11】



【図 1 2】



【図 1 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 磁気抵抗素子の高MR化と低抵抗化および耐熱処理性の向上。

【解決手段】 少なくとも1層の中間層と、前記中間層を挟持する磁性層があり、前記磁性層の内、少なくとも1つが、残りの磁性層よりも外部磁界に対して磁化回転しやすい自由磁性層であり、前記自由磁性層が、少なくとも1層の非磁性体層と、前記非磁性体層を挟持する磁性体層よりなる多層構造を持ち、かつ電流が流れる素子面積が $1000\mu\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする垂直電流型磁気抵抗素子。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
氏 名	松下電器産業株式会社